

INFLUENCE DE POLYÉLECTROLYTES SUR LA CINÉTIQUE D'HYDRATATION
ET LES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DE CEMENTS ALUMINEUX

par

Josée Bilodeau

mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec (Canada) — Janvier 1997



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-26542-0

SOMMAIRE

Cette étude vise à caractériser l'influence de polyélectrolytes sur la cinétique d'hydratation et les propriétés rhéologiques des ciments alumineux. En particulier, elle permettra de comprendre l'influence de la masse molaire et du contre-ion des polynaphtalène sulfonates sur l'un de ces ciments, le ciment Fondu, et ce, par des mesures calorimétriques et rhéologiques.

La calorimétrie a été utilisée pour évaluer l'influence de polymères, se différenciant par leurs tailles, leurs contre-ions, ou leurs unités monomériques, sur le temps de prise et la vitesse des réactions d'hydratation de ciments alumineux. Les propriétés rhéologiques, mesurées par essais d'étalement et par viscosimétrie Brookfield, ont permis, par ailleurs, de caractériser l'influence des superplastifiants sur l'ouvrabilité des dits systèmes.

Les résultats obtenus montrent que la taille des polynaphtalène sulfonates influence différemment la cinétique et les mécanismes d'hydratation du ciment Fondu comparativement au ciment portland. Les polymères de haute masse molaire, par exemple, accélèrent les réactions d'hydratation et diminuent la maniabilité du ciment Fondu, et ce, quel que soit le contre-ion (calcium ou sodium). D'autre part, les polynaphtalène sulfonates de faible masse molaire retardent ou accélèrent les réactions d'hydratation selon la quantité de sulfate qu'ils contiennent et la réactivité du ciment. Ils sont le plus souvent retardateurs. Le polyacrylate de sodium possède de très bonnes propriétés fluidifiantes, il est toutefois très retardateur. Par ailleurs, le ciment Fondu se montre plus réactif et offre une meilleure maniabilité avec le vieillissement comparativement au ciment portland.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été rendu possible grâce à l'assistance de nombreuses personnes incluant parents et ami(e)s.

Je remercie en particulier le professeur Carmel Jolicoeur, mon directeur de recherche, qui m'a accordé toute sa confiance et qui représente pour moi un idéal de la compréhension, de la synthèse et de l'interrelation des connaissances scientifiques. Mes remerciements s'adressent aussi au professeur Pierre-Claude Aïtcin qui a agi comme conseiller de recherche dans ce projet, en plus de m'avoir initiée à la recherche sur le ciment et ses composants; je porte pour lui une grande admiration. Marc-André Simard, superviseur du laboratoire de Carmel Jolicoeur, m'a grandement aidée par son soutien dans toutes mes activités de recherche (cours, expérimentation, séminaire, etc.); il est l'exemple même de volonté, de détermination, du travail assidu et de perfectionnisme, qualités qui caractérisent le chercheur. Je remercie Mike Georges, directeur de recherche de Lafarge Fondu International pour sa précieuse assistance scientifique. Enfin, Anita Lemieux, Jean Lacharité, Jeff Sharman, François Perreault, François Paquette et Daniel Lambert, professionnels de recherche, m'ont également appuyée par leur assistance technique. Je remercie de surcroît tous les gens du laboratoire, avec lesquels j'ai partagé confidences, fous rires, amitiés et sagesse.

Enfin, je désire remercier la société Lafarge Fondu International pour son appui financier.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
SOMMAIRE	ii
REMERCIEMENTS	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 — LE CIMENT ALUMINEUX	3
1.1 Compositions chimique et minéralogique du ciment alumineux	3
1.1.1 Aluminates	5
1.1.2 Silicates	6
1.1.3 Ferrites	6
1.1.4 Constituants mineurs	7
1.2 Hydratation du ciment alumineux	7
1.2.1 Hydratation de chacune des phases constituant le ciment alumineux	10
1.2.1.1 Aluminate monocalcique	10
1.2.1.2 Autres aluminates	11
1.2.1.3 Autres constituants	12
1.2.2 Cinétique d'hydratation	12
1.2.3 Influence de la température	14
1.3 Propriétés rhéologiques du ciment alumineux	16
1.4 Utilisation d'adjuvants avec le ciment alumineux	17
1.4.1 Électrolytes et molécules neutres	17
1.4.2 Polyélectrolytes	21
1.5 Mode d'action des superplastifiants sur le ciment portland	23

CHAPITRE 2 — PARTIE EXPÉRIMENTALE	24
2.1 Produits	24
2.1.1 Ciment Fondu	24
2.1.2 Adjuvants	25
2.1.3 Polynaphtalène sulfonates	25
2.1.4 Autres polyélectrolytes	28
2.2 Méthodes	30
2.2.1 Préparation des mélanges	30
2.2.2 Calorimétrie adiabatique	31
2.2.3 Viscosimétrie	32
2.2.4 Essais d'étalement	33
CHAPITRE 3 — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	34
3.1 Cinétique d'hydratation	36
3.1.1 Effet de différents adjuvants	36
3.1.2 Effet de la taille du PNS-Na	38
3.1.3 Effet du vieillissement	38
3.1.4 Effet du contre-ion	42
3.1.5 Effet de la taille du PNS-Ca	42
3.1.6 Effet de divers polyélectrolytes	46
3.2 Viscosimétrie	46
3.2.1 Effet de différents adjuvants	46
3.2.2 Effet de la taille du PNS-Na	49
3.2.3 Effet du vieillissement	49
3.2.4 Effet de la taille du PNS-Ca	49
3.2.5 Effet de divers polyélectrolytes	53
3.3 Essais d'étalement	53
3.3.1 Effet de différents adjuvants	53
3.3.2 Effet de la taille du PNS-Na	57
3.3.3 Effet du vieillissement	57
3.3.4 Effet de la taille du PNS-Ca	57
3.3.5 Effet de divers polyélectrolytes	57

CHAPITRE 4 — DISCUSSION	63
4.1 Hydratation du ciment Fondu en présence de sulfates	64
4.2 Hydratation du ciment Fondu en présence de PNS	66
4.3 Rhéologie des ciments Fondu	69
CONCLUSION	71
BIBLIOGRAPHIE	72

LISTE DES TABLEAUX

	Page
1. Composition et phases cristallines des ciments alumineux	3
2. Produits de solubilité de quelques aluminates de calcium hydratés	9
3. Activité hydraulique comparative des aluminates et des silicates de calcium	10
4. Composition chimique des deux ciments Fondu utilisés	24
5. Pourcentages massiques de chacune des fractions du polynaphtalène sulfonate de sodium élué à divers intervalles de temps	27
6. Pourcentages massiques de chacune des fractions du polynaphtalène sulfonate de calcium élué à divers intervalles de temps	28
7. Pourcentages massiques de polyméla mine sulfonate de sodium él uée à divers intervalles de temps	29
8. Composition des mélanges	30
9. Systèmes étudiés dans le cadre du projet de recherche	35

LISTE DES FIGURES

	Page
1. Partie du diagramme de phase C-A-S-F. Le point Z représente la composition du ciment Fondu contenant 16,5 % d'oxyde de fer exprimé sous forme Fe_2O_3	4
2. Comparaison des courbes de Wells et d'évolution de filtrat; i) dissolution des composés anhydre; ii) plateau; iii) sursaturation et précipitation des hydrates	8
3. Thermogramme typique de l'évolution de la chaleur d'hydratation du ciment Fondu	13
4. Influence de la température sur la cinétique d'hydratation du ciment Fondu	15
5. Fluidité des pâtes de ciment	16
6. Chromatogramme d'un PNS	27
7. Chromatogramme d'une PMS	29
8. Représentation schématisée du calorimètre adiabatique	31
9. Représentation schématisée de la sonde du viscosimètre Brookshield	32
10. Effet des sulfates sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	37
11. Effet de la taille du PNS-Na sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	39
12. Effet de la taille du PNS-Na sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu B ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	40
13. Effet du vieillissement sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	41
14. Effet du contre-ion sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu B ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	43
15. Effet de la taille du PNS-Ca sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu B ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	44

16. Effet de la taille du PNS-Ca sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu A* ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$) . . .	45
17. Effet de divers polyélectrolytes sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu A* ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$) . . .	47
18. Effet de divers sulfates sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	48
19. Effet de la taille du PNS-Na A sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	50
20. Effet du vieillissement sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	51
21. Effet de la taille du PNS-Ca sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A* ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	52
22. Effet de la taille du PNS-Ca sur la viscosité de coulis de ciment Fondu B ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	54
23. Effet de divers polyélectrolytes sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A* ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	55
24. Effet de différents adjuvants sur l'étalement de coulis de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	56
25. Effet de la taille du PNS-Na sur l'étalement de coulis de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	58
26. Effet du vieillissement de coulis de ciment Fondu A sur l'étalement ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	59
27. Effet de la taille du PNS-Ca sur l'étalement de coulis de ciment Fondu A* ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	60
28. Effet de la taille du PNS-Ca sur l'étalement de coulis de ciment Fondu B ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	61
29. Effet de divers polyélectrolytes sur l'étalement de coulis de ciment Fondu A* ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)	62

INTRODUCTION

Le ciment alumineux est obtenu par fusion d'un mélange de calcaire (CaCO_3) et de bauxite (Al_2O_3) et par broyage du produit ainsi obtenu. Il fut mis au point après de longues recherches visant la production d'un liant hydraulique qui ne libérerait pas de chaux pendant et après le durcissement. Cette absence de chaux libre était nécessaire pour disposer d'un ciment permettant de réaliser des bétons qui ne seraient pas attaqués par l'eau de mer ni par les eaux agressives de nombreux terrains. On trouva qu'un ciment à haute teneur en alumine (Al_2O_3) avec approximativement un pourcentage égal de chaux (CaO) répondait à ces critères (1).

Toutefois, les hydrates qui se forment lors de l'hydratation du ciment alumineux sont métastables et se transforment graduellement au cours du temps. Ce processus est accéléré dans des conditions de chaleur et d'humidité. Les changements de microstructure associés à ce phénomène, communément appelé «phénomène de conversion», n'impliquent pas seulement un changement dans la structure cristalline et la morphologie de l'hydrate; ces transformations libèrent de l'eau avec comme conséquence un accroissement de porosité et une moindre cohésion entre les grains de ciment. Ceci amène d'importantes baisses de résistance mécanique et de durabilité du béton (2).

C'est à la suite d'incidents survenus lors de l'emploi du ciment alumineux que des restrictions légales sont maintenant en vigueur dans plusieurs pays sur son utilisation dans les bétons de structure. Le ciment alumineux trouve toutefois de nombreuses applications dans le domaine des produits et dans les coulis/bétons des ancrages ou pour l'exécution de travaux rapides. Dans ces dernières applications, il devient essentiel d'utiliser des adjuvants pour obtenir des mélanges de haute maniabilité tout en conservant les propriétés de durcissement rapide du ciment alumineux.

Par ailleurs, on connaît bien maintenant l'effet fluidifiant des polynaphtalène sulfonates de sodium et de calcium sur le ciment portland (3). Des recherches récentes ont démontré que la performance de ces polymères sur le ciment portland augmente avec leur masse molaire (4). Des recherches antérieures ont toutefois démontré que ce superplastifiant, utilisé couramment avec le ciment portland, montre de piètres performances avec le ciment alumineux (5).

En dépit de piètres performances fluidifiantes que les PNS avaient précédemment démontrées avec le ciment alumineux, le groupe Lafarge Fondu International a décidé de poursuivre les recherches avec ce superplastifiant, dans le but d'approfondir ses connaissances et d'explorer d'autres avenues. Entre autres, il apparaissait intéressant d'étudier l'effet de la masse molaire des PNS et la présence d'autres adjuvants sur les propriétés des coulis et mortiers à base de ciment Fondu. C'est dans ce contexte que nous avons entrepris cette étude. Il fallait d'abord restreindre l'étendue de cette recherche, étant donné la vaste gamme de ciments alumineux et les nombreux adjuvants susceptibles d'en améliorer la maniabilité. Parmi les ciments alumineux, le fabricant a priorisé les recherches sur le ciment Fondu. S'il s'avérait qu'un quelconque adjuvant démontre des propriétés intéressantes, il était prévu que les recherches se poursuivraient pour connaître l'influence de cet adjuvant sur les propriétés mécaniques d'un béton de ciment alumineux.

Cette étude porte donc principalement sur l'influence de la masse molaire du PNS et de la nature de son contre-ion sur la rhéologie et la cinétique d'hydratation du ciment Fondu. L'effet d'autres variables sur ces propriétés a également été étudié, notamment la présence d'ions sulfate, le vieillissement du ciment, la température d'hydratation et la nature du superplastifiant.

CHAPITRE 1

LE CIMENT ALUMINEUX

1.1 Compositions chimique et minéralogique du ciment alumineux

Le ciment alumineux (6) est fabriqué par fusion d'un mélange de bauxite et de calcaire. Le tableau 1 donne un sommaire des compositions chimiques et des phases cristallines de la gamme des ciments alumineux. La principale caractéristique de ces ciments est leur pourcentage en Al_2O_3 .

Tableau 1. Composition et phases cristallines des ciments alumineux¹

Oxydes (%) ^a						Phases cristallines ^b					
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CA	C_{12}A_7	CA_2	A	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	C_2AS	C_4AF	FeO	C_5A_3
38-45	3-8	8-16 ^c	M	t	t	-	m	m	M	m	m
48-55	5-7	1,5-3,5	M	t	m	t	m	m	-	-	-
68-73	<0,5	<0,4	M ^d	t	M	m	-	-	-	-	-
78-90	<0,3	<0,2	M	t	m ^e	M	-	-	-	-	-

^a CaO est la phase complémentaire.

^b t=trace, M=phase majeure, m=phase mineure.

^c une proportion significative des oxydes de fer est sous forme FeO.

^d dans certains ciments, CA est la phase mineure.

^e dans certains ciments, CA_2 n'est pas détecté.

Par réaction complète à l'état solide, la chaux et l'alumine pures forment l'aluminate monocalcique CA. En pratique, l'équilibre n'est pas atteint et plusieurs aluminates de

1. Notation des cimentiers : C = CaO; S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; F = Fe_2O_3 ; f = FeO; T = TiO_2 ; M = MgO; H = H_2O ; $\bar{\text{S}}$ = SO_3 .

calcium peuvent coexister. Le clinker relativement pur contient normalement du $C_{12}A_7$ et du CA_2 avec, comme phase principale, le CA. La composition des ciments alumineux de moindre pureté (comme c'est le cas du ciment Fondu) peut être représentée à l'aide du diagramme de phase C-A-S-F. La figure 1 représente ce diagramme.

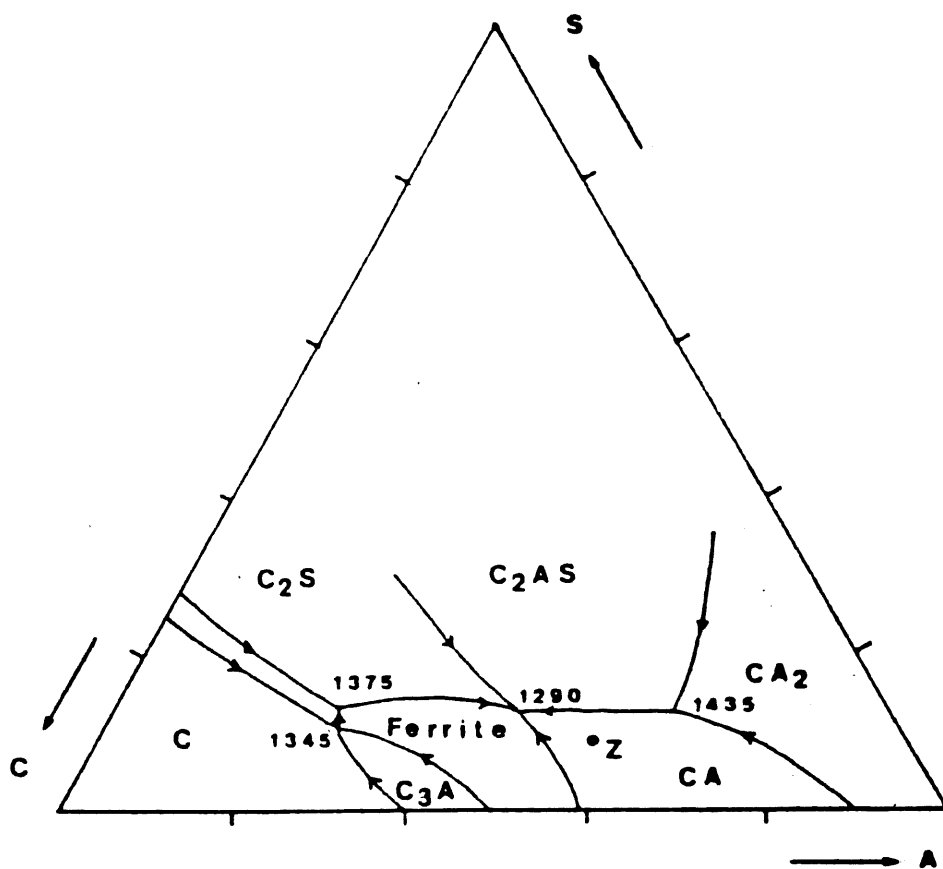


Figure 1. Partie du diagramme de phase C-A-S-F. Le point Z représente la composition du ciment Fondu contenant 16,5 % d'oxyde de fer exprimé sous forme Fe_2O_3

Bien que le diagramme de phase C-A-S-F soit une description plus réaliste de la minéralogie du ciment Fondu que le diagramme C-A-S, il n'est quand même pas adéquat de l'utiliser en

pratique puisque le produit industriel contient des quantités significatives d'oxydes de fer dans des états d'oxydation inférieurs et des impuretés mineures telles que les oxydes de titane et de magnésium. De plus, la présence de $C_{12}A_7$ et d'une phase vitreuse dans le ciment industriel montre que l'équilibre n'est pas atteint dans le processus de cristallisation.

Il est à noter qu'il existe une difficulté inhérente dans le calcul de la composition phasique des ciments alumineux industriels de type ciment Fondu: le domaine de composition chimique normalement rencontré peut chevaucher plusieurs régions du diagramme de phases du système quaternaire en question, ce qui n'est pas le cas du clinker de ciment portland. Dans ce dernier cas, de légères variations dans la composition n'occasionnent pas de changements dans la composition des phases dans la région de compatibilité définie par le système C_3S - C_2S - C_3A -ferrite (6).

1.1.1 Aluminates

Le constituant majeur du ciment Fondu (38-45 % en Al_2O_3) est l'aluminate monocalcique CA. Les autres aluminates normalement présents sont le $C_{12}A_7$ et le CA_2 . Si le rapport C/A est supérieur à l'unité, les produits à l'équilibre contiennent des quantités croissantes d'aluminates riches en chaux ($C_{12}A_7$) (7), au détriment de la phase CA, et, inversement, si le rapport C/A est inférieur à l'unité, des phases riches en alumine (CA_2) sont formées. Ni le C_3A ni le CA_6 ne sont habituellement rencontrés.

Tous les aluminates de calcium peuvent contenir des ions Fe^{3+} dans leur structure cristalline (8) et sont, par conséquent, rarement sous leur forme pure dans le ciment alumineux. Le cinquième environ de l'oxyde ferrique présent dans le ciment se retrouve dans le CA et, dans le cas d'un ciment alumineux riche en Fe_2O_3 , on atteint presque la limite de solubilité (4,8 %). Il y a également du fer dans les autres phases habituellement présentes dans un

ciment alumineux (C_2S , C_2AS , $C_{12}A_7$, CA_2) et leurs teneurs en fer sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le CA.

1.1.2 Silicates

Une faible teneur en silice est importante de façon à former préférentiellement le β - C_2S au lieu du C_2AS . Ce composé pur a très peu sinon aucune capacité liante, bien que le composé impur apparaisse plus réactif.

1.1.3 Ferrites

La phase aluminoferrite d'un ciment alumineux (8) (solution solide C_2F - C_2A) peut être plus proche de C_2F que de C_6AF_2 ; et, en présence de titane, une partie du fer est remplacée par du titane. Tout le titane présent est alors en solution dans l'aluminoferrite, et aucun CT n'est formé. Une quantité non négligeable de silice (environ le tiers) peut entrer en solution dans l'aluminoferrite, la quantité de β - C_2S formé est de ce fait fortement réduite.

Harchand et Vishwamitter (9) ont trouvé que l'augmentation de Fe_2O_3 (au-dessus de 4 %) provoque la diminution de CA et favorise la formation de CF. Il faut toutefois prendre en considération que ces travaux ont été réalisés avec un ciment alumineux indien avec un rapport C/A de 0,63 et une faible teneur en oxyde ferrique, soit 5 %, ce qui peut mener à la formation de phases différentes.

La proportion relative des oxydes ferriques/ferreux dépend du pouvoir oxydant de l'atmosphère présente dans le four lors de la fabrication du ciment (1). Les oxydes ferreux peuvent exister sous forme de wustite (FeO), ou comme phase vitreuse.

1.1.4 Constituants mineurs

La teneur en halogénures des ciments alumineux est très faible. Ils ne contiennent pas de chaux libre, et de faibles quantités d'alumine non réagie peuvent exister (1). Le titane peut être présent sous forme de titanate de calcium (CT) ou en solution solide dans les ferrites (8). Le magnésium est toujours présent, il remplace quelquefois l'oxyde ferreux dans le C_5A_3 , bien que la proportion de magnésium n'excède normalement pas 1 %. Midgley (10) montre que la composition du C_5A_3 est variable; elle est représentée par la formule générale $(Ca, Na, K, Fe^{++})_{A \approx 28}(Fe_3Al)_{B \approx 13}(Al_2O_7)_8(AlO_4)_{6-x}(SiTiO_4)_x$, où A et B varient pour équilibrer les charges. Les oxydes de sodium et de potassium sont présents pour au plus 0,3 %. Il est possible que la plupart du sodium soit combiné dans la phase aluminat (7). Des traces de composés de manganèse et de phosphore peuvent exister. Elles résultent de la présence d'impuretés dans les matières premières et des conditions de production du ciment alumineux.

1.2 Hydratation du ciment alumineux

L'hydratation des aluminates de calcium, en général, se produit par un mécanisme de solubilisation/précipitation, tel que décrit par LE CHÂTELIER dans le cas des ciments portland. Elle se déroule en trois étapes (périodes), tel qu'illustré par les courbes de solubilisation du CaO et du Al_2O_3 en fonction du temps (11) (figure 2) :

Première période

Au contact de l'eau, les composés anhydres s'y dissolvent et atteignent une concentration telle que la solution est sursaturée en Ca^{2+} et en $Al(OH)_4^-$ par rapport aux constituants du ciment. Cette étape est particulièrement rapide, puisque les réactifs anhydres réagissent violemment avec l'eau. Ceci est particulièrement vrai pour un ciment riche en $C_{12}A_7$.

Deuxième période

Les concentrations en Ca^{2+} et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en solution demeurent constantes, mais la solution est métastable. C'est la période dormante.

Troisième période

La précipitation spontanée des hydrates se produit. Une baisse des concentrations en Ca^{2+} et en $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est observée. C'est le début des réactions exothermiques. La durée de la sursaturation dépend de la nature des composés anhydres et de la température.

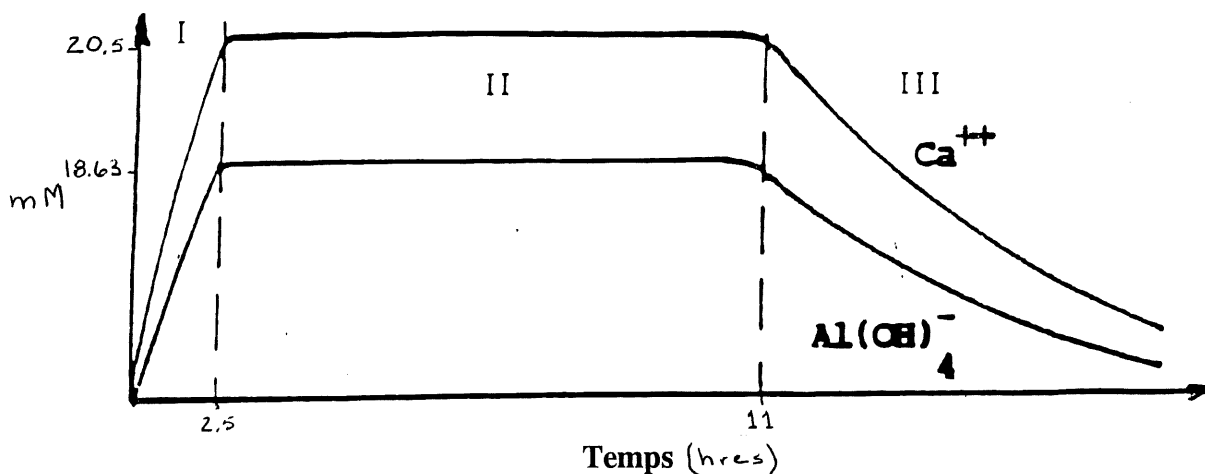


Figure 2. Comparaison des courbes de Wells et d'évolution de filtrat; i) dissolution des composés anhydre; ii) plateau; iii) sursaturation et précipitation des hydrates

Quand l'aluminate monocalcique est mis au contact de l'eau, la chaux et l'alumine passent en solution (12). Un équilibre est atteint aux concentrations de 19,61-20,50 mM de chaux et de 18,14-18,63 mM d'alumine à 21°C. Le rapport C/A est d'environ 1,10; la précipitation d'une petite quantité de AH_3 explique le fait que le rapport C/A ne soit pas de un, quoiqu'un rapport C/A plus élevé devrait exister si l'on considère la constante d'équilibre de AH_3 au contact de l'eau. Cette solution sursaturée par rapport aux hydrates (gel d'alumine,

aluminates de calcium) demeure métastable pendant plusieurs heures, puis la précipitation spontanée des hydrates se produit.

Quand le rapport C/A des composés anhydres est supérieur à 1,10 (dans le ciment Fondu, par exemple), la période d'induction diminue progressivement jusqu'à la précipitation immédiate à $C/A \geq 1,16-1,18$. On observe également que cette période d'induction diminue, pour un rapport C/A constant, avec l'augmentation de la concentration de la solution. De façon générale, la période d'induction diminue et la cinétique de dissolution est plus rapide pour un rapport C/A plus élevé des composés anhydres. Ceci est relié aux produits de solubilité des aluminates de calcium hydratés (13) (tableau 2).

Tableau 2. Produits de solubilité de quelques aluminates de calcium hydratés

Aluminates de calcium hydratés	Log K_{ps}
AH ₃	-33,5
CAH ₁₀	-7,6
C ₂ AH ₈	-13,8
C ₃ AH ₆	-22,3

La comparaison des courbes de Wells et des courbes d'évolution de filtrat a amené Barret et ses collaborateurs (14) à conclure à l'absence de nucléation hétérogène pendant la période de latence, aussi bien pour le ciment Fondu que pour le CA pur. Ces courbes ne montrent pas de véritable période de latence (ceci est en accord avec les résultats de Lea (1)) mais plutôt une diminution lente et régulière de la concentration des ions avant la précipitation massive des hydrates. Le facteur responsable de cette précipitation, c'est-à-dire de la fin de la période de latence, est lié au passage en solution d'une fraction des grains de ciment. La

présence de particules préhydratées solides de ciment Fondu induit donc la nucléation et la précipitation des produits d'hydratation.

1.2.1 Hydratation de chacune des phases constituant le ciment alumineux

La réactivité des silicates de calcium et des aluminates de calcium augmente avec leur teneur en chaux comme le montre le tableau 3 (6).

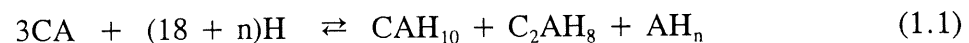
Tableau 3. Activité hydraulique comparative des aluminates et des silicates de calcium

Phase	CS	C ₂ S	C ₃ S	C	C ₃ A	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂
C/S, C/A	1	2	3		3	1,7	1	0,5
Réactivité	Inerte	Lente	Rapide	Instantanée	Très rapide		Rapide	Lente

Les réactions entre les aluminates de calcium et l'eau génèrent une série d'hydrates, qui, à l'état cristallin, sont les suivants : C₃AH₆, C₂AH₈, CAH₁₀ et AH₃. De façon générale, la nature des hydrates formés dépend de la concentration relative de chaux et d'alumine des phases qui s'hydratent; le rapport C/A des hydrates formés correspondra à celui de la solution. Cependant, la situation est plus complexe en pratique, étant donné la métastabilité des hydrates hexagonaux C₂AH₈ et CAH₁₀.

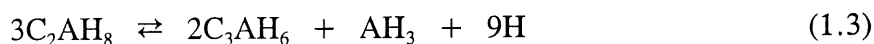
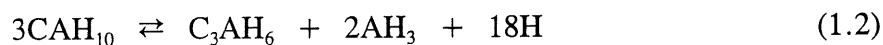
1.2.1.1 Aluminate monocalcique

Le durcissement du ciment alumineux est associé à l'hydratation de l'aluminate monocalcique (15) par la cristallisation des aluminates hydratés, principalement le CAH₁₀, le C₂AH₈ et le gel d'alumine. La réaction est la suivante :

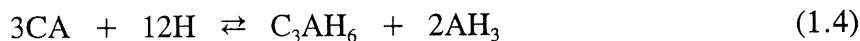


La stoechiométrie de cette réaction dépend de la température d'hydratation et de la composition chimique du ciment. Le gel d'alumine (AH_n) contribue à la consolidation de la microstructure, le gel ayant une tendance, avec l'âge, à cristalliser sous forme de gibbsite ($-\text{AH}_3$).

Les hydrates CAH_{10} et C_2AH_8 , de structure cristalline hexagonale, sont métastables et se transforment graduellement en aluminat cubique stable C_3AH_6 (phénomène de conversion) selon les réactions suivantes :



Le C_3AH_6 peut se former directement à partir du CA, sous certaines conditions, par la réaction suivante :



1.2.1.2 Autres aluminates

La phase pure CA_2 s'hydrate très lentement, mais son hydratation est accélérée en présence de chaux, à des pH élevés, et par l'augmentation de la concentration des produits hydratés et de l'aluminat monocalcique (1).

Le C_{12}A_7 est une phase très réactive qui contribue à initier l'activité hydraulique de la phase principale, CA. La présence d'alcalis accélère l'hydratation du C_{12}A_7 .

Quoique le C_2AS semble inactif, les impuretés dissoutes dans les ciments alumineux industriels activent cette phase.

1.2.1.3 Autres constituants

Le β - C_2S réagit avec l'eau et certains aluminates pour former le C_2ASH_8 et, occasionnellement, des hydrogrenats en solution solide C_3AH_6 - C_3ASH_4 - $C_3AS_2H_2$ par la réaction suivante (15) :



Les ferrites s'hydratent tous très lentement et leurs réactions d'hydratation demeurent indéterminées (1). Les ferrites, avec un rapport A/F inférieur à l'unité (comme c'est le cas dans le ciment alumineux), amènent la formation des hydrates tétracalciques, $C_4(AF)H_x$. Avec un rapport A/F supérieur à l'unité, ils forment principalement les hydrates dicalciques $C_2(AF)H_x$. À des températures de 25°C et plus, le C_3FH_6 est formé, la quantité augmente avec le temps et la température. Le FeO est considéré comme inerte.

Notons que le titanate de calcium (CT) ne possède aucune activité hydraulique.

1.2.2 Cinétique d'hydratation

La chaleur d'hydratation du ciment Fondu est semblable à celle du ciment portland (7), soit de 450 à 500 J/g. Cependant, entre 70 et 90 % de cette chaleur est libérée dans les premières vingt-quatre heures à 20°C, en comparaison de 25 à 50 % dans les mêmes conditions pour le ciment portland.

Un thermogramme typique du ciment Fondu est présenté à la figure 3. Un pic initial est observé lorsque le ciment est mis en contact avec l'eau. Ce pic de flux thermique est causé par la chaleur d'immersion des grains de ciment, la chaleur de dissolution des composés solubles ainsi que la chaleur de formation d'une mince couche d'hydrate à la surface des phases les plus réactives. Il apparaît dans les premières minutes de la réaction et représente

le dégagement de chaleur initiale. Une période dormante pouvant durer plusieurs heures suit; la cinétique de dégagement de la chaleur augmente ensuite rapidement, formant ainsi un pic clairement défini. Généralement, c'est ce pic qui est utilisé pour définir les paramètres cinétiques de la réaction, soit la vitesse d'hydratation maximale représentée sur la figure 3 par Q_{\max} au temps t_{\max} .

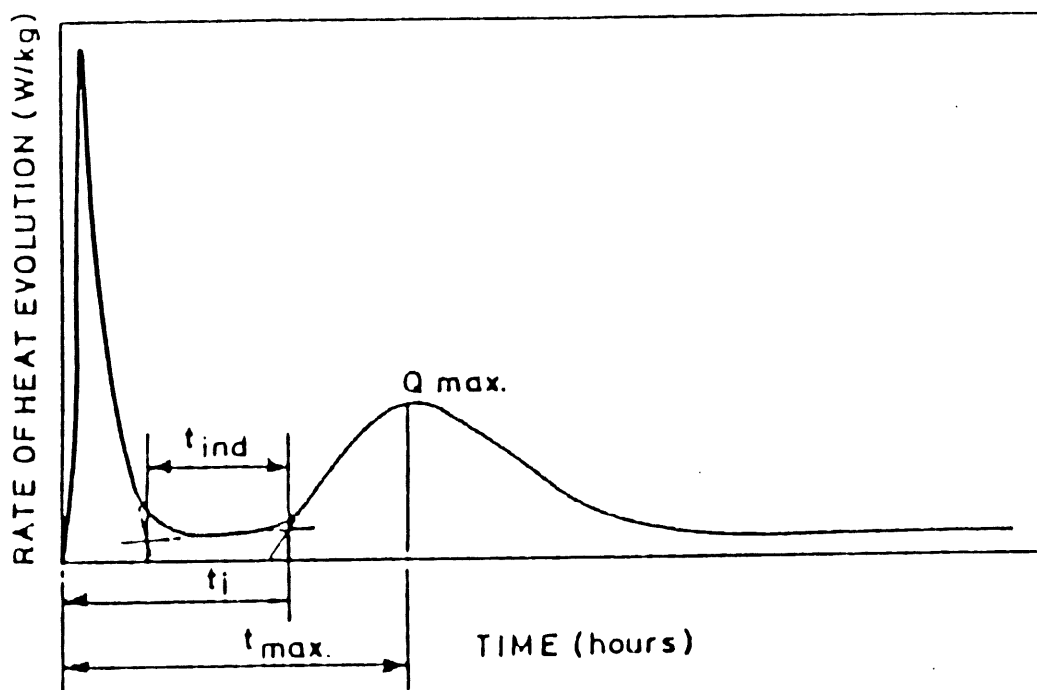


Figure 3. Thermogramme typique de l'évolution de la chaleur d'hydratation du ciment Fondu

La longueur de la période dormante (t_{ind}) est déterminée par la température (l'effet de ce paramètre sera décrit en détail à la section 1.2.3), la teneur en eau et la composition du ciment. À ce propos, Soustelle et ses collaborateurs (16) ont observé que la réactivité de l'aluminate monocalcique dépend essentiellement de sa pureté, c'est-à-dire des quantités résiduelles de CA_2 et de $C_{12}A_7$ qu'il contient. La présence de $C_{12}A_7$ favorise la précipitation des hydrates alors que celle de CA_2 la retarde. Le Châtelier a déjà remarqué que l'ajout de

chaux provoque une précipitation prématurée. Les expériences de Barret et Bertrandie (17) montrent que toute variation de composition imposée à la solution à partir de la composition $C/A \geq 1,16-1,18$ raccourcit la période d'induction précédant l'apparition du précipité. L'étude de l'hydratation de l'aluminate monocalcique de Galtier et Guilhot (18), par conductimétrie électrique en milieu dilué, corrobore ces faits.

La précipitation massive des hydrates dans le ciment alumineux correspond au temps auquel des résistances mécaniques mesurables commencent à se développer dans la pâte. L'utilisation des thermogrammes pour mesurer le début de prise est donc très efficace. Robson (7) a de plus comparé les résultats obtenus par la technique de Vicat et par dégagement de chaleur pour mesurer le début de prise, et il a conclu à l'efficacité de cette technique.

1.2.3 Influence de la température

Les proportions relatives et les vitesses d'apparition des produits d'hydratation de l'aluminate monocalcique et des ciments alumineux (CAH_{10} , C_2AH_8 , gel d'alumine) varient avec la température.

En dessous de $15^\circ C$, le CAH_{10} est le principal hydrate formé, l'abaissement de la température favorisant cette réaction. Entre 15 et $30^\circ C$, le CAH_{10} précipite avec le C_2AH_8 et le gel d'alumine. Le teneur en C_2AH_8 croît avec l'augmentation de la température au détriment du CAH_{10} . Quels que soient les produits d'hydratation formés, le C_2AH_8 ou le CAH_{10} , ils seront tous deux éventuellement transformés en C_3AH_6 et en gel d'alumine. L'élévation de température accélérera toutefois ce phénomène de conversion. Des essais réalisés par Edmonds et Majumdar (2) ont corroboré ces faits sur une pâte d'aluminate monocalcique. Cottin (19) a par ailleurs observé les mêmes phénomènes avec une pâte de ciment Fondu.

En général, avec le ciment portland, on observe que la vitesse d'hydratation augmente et que la période de latence diminue avec l'augmentation de la température. Cependant, pour le ciment Fondu et l'aluminate monocalcique, la vitesse d'hydratation diminue et la période de latence augmente avec une augmentation de la température entre 20 et 30°C, tel que démontré à la figure 4. À ce stade, une augmentation subséquente de la température accélère la vitesse d'hydratation et diminue la période de latence.

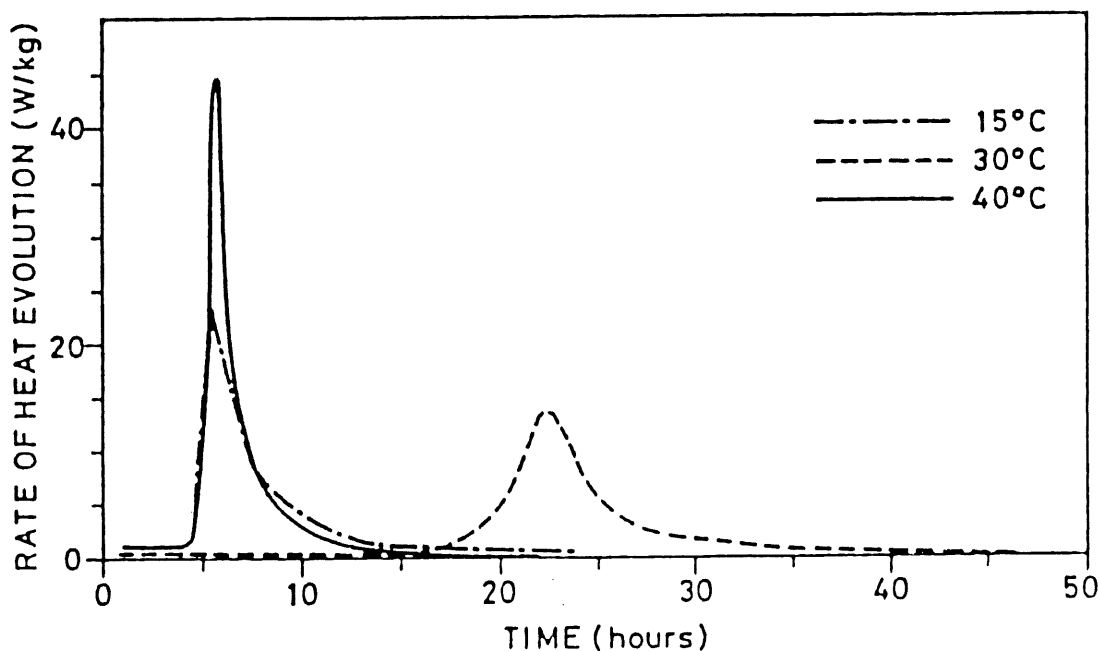


Figure 4. Influence de la température sur la cinétique d'hydratation du ciment Fondu

Plusieurs chercheurs attribuent ce fait à la difficulté de formation et de croissance des produits d'hydratation CAH_{10} et C_2AH_8 dans cet intervalle de température. Bushnell-Watson et Sharp (20) ont initialement associé ce phénomène à l'inhibition de la nucléation du C_2AH_8 . Des recherches ultérieures (21) les ont menés à conclure que tous les aluminates de calcium hydratés présentent cette difficulté de croissance. Capmas *et al.* (22) associent ce phénomène

à la nucléation difficile du CAH_{10} , en partie à cause de la formation massive de gel et parce que le niveau de supersaturation est particulièrement bas à ces températures. Edmonds et Majumdar (23), pour leur part, croient que la quantité importante de gel amorphe formé contribue à ralentir les réactions d'hydratation.

1.3 Propriétés rhéologiques du ciment alumineux

La rhéologie des pâtes de ciment Fondu est semblable à celle des pâtes de ciment portland (24). Ces pâtes ont un comportement binghamien, et il est nécessaire d'appliquer une force minimale pour provoquer leur écoulement. Elles se comportent ensuite comme des fluides newtoniens, c'est-à-dire que le taux et la contrainte de cisaillement sont reliés de façon linéaire, tandis que la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Pour un rapport eau/ciment et un contenu en ciment donnés, les pâtes de ciment Fondu sont plus fluides que les pâtes correspondantes de ciment portland, et ce, particulièrement pour des rapports eau/ciment très faibles (6), tel qu'illustré à la figure 5. La plus grande finesse du ciment portland peut expliquer cette différence.

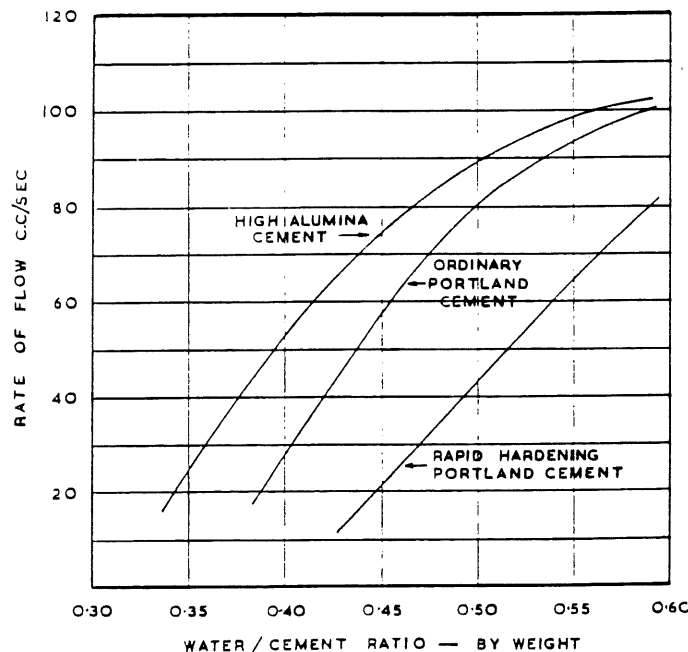


Figure 5. Fluidité des pâtes de ciment

1.4 Utilisation d'adjuvants avec le ciment alumineux

De nombreuses recherches ont été menées pour trouver des adjuvants agissant sur la cinétique des réactions d'hydratation des ciments alumineux ou sur les propriétés rhéologiques des mélanges, de façon à permettre un abaissement de leur rapport eau/ciment. Midgley et Midgley (15) affirment qu'une réduction du rapport eau/ciment ($< 0,4$) diminue de façon significative le phénomène de conversion du ciment alumineux.

1.4.1 Électrolytes et molécules neutres

Parker (25) mentionne que l'ajout de petites quantités de différents produits influence le début et la fin de prise des ciments alumineux. Puisqu'il est bien connu que la présence d'alcalis sous forme d'hydroxyde dans la pâte de ciment alumineux diminue le temps de prise, l'ajout de solutions tampons ou acidifiées doit retarder le début de prise. En effet, des adjuvants tels que la glycine, le tétraborate de sodium (utilisé comme tampon) et l'acide tartarique augmentent le temps de prise. Parker en conclut que le pH de la solution a une influence majeure sur le temps de prise. Plus le pH est élevé, plus la prise est rapide.

Rodger et Double (26) ont démontré que les acides hydroxycarboxyliques stabilisent les aluminates de calcium hydratés. Le carbonate de lithium est un accélérateur très efficace, l'augmentation de la concentration en sel favorisant l'accélération. Robson (7) suggère que, en général, les composés alcalins tendent à accélérer la prise des ciments alumineux tandis que les composés acidiques la retardent. Des solutions diluées d'hydroxyde de sodium ou de potassium et des bases organiques comme la triéthanolamine sont accélératrices tandis que les acides chlorhydrique et acétique sont retardateurs. L'acide citrique est retardateur.

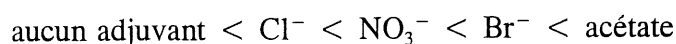
En 1967, Robson (7) a toutefois observé que des solutions de faible pH peuvent agir comme accélérateur. En effet, des solutions très diluées d'acide sulfurique produisent une prise très

rapide, tandis que des solutions d'acide acétique ou chlorhydrique de concentration similaire retardent celle-ci. De même, des solutions d'hydroxyde de sodium, de potassium, de calcium et des bases organiques telles que la triéthanolamine sont des agents accélérateurs, et les hydroxydes de magnésium et de baryum agissent comme retardateurs. Les carbonates de sodium ou de potassium et les silicates de sodium, pour leur part, réduisent le temps de prise des ciments alumineux. La plupart des sulfates (calcium, sodium) et nitrates retardent la prise à basse concentration. Les chlorures de sodium, de potassium, de baryum, de magnésium et d'aluminium retardent la prise. Le chlorure de calcium, utilisé avec le ciment portland pour favoriser une prise rapide, a un effet retardateur avec le ciment alumineux. Les acides hydroxycarboxyliques tels que les acides citrique, tartarique, gluconique et les sels de carbohydrates ont un effet retardateur. Plusieurs composés inorganiques tels que le borax, les sels de plomb et les phosphates ont un effet retardateur. Les sels de lithium sont des accélérateurs. Les produits organiques tels que l'éthylène glycol, le glycérol, le sucre, la farine, l'amidon, la caséine et les produits de cellulose ont un effet retardateur. Robson (7) rapporte également l'action retardatrice d'ajouts tels que le ciment portland, le sulfate de calcium et l'aluminate tétracalcique hydraté.

Rodger et Double (26) ont confirmé l'effet accélérateur des sels de lithium tels que l'hydroxyde, le chlorure, le nitrate, le fluorure, le citrate, l'acétate et le carbonate de lithium. Par opposition, l'acide citrique provoque un retard de prise notable. Des essais similaires avec des solutions de chlorure n'ont pas montré d'effets accélérateurs comparables à ceux du lithium. Les chlorures de lanthane, de césium et de magnésium montrent une tendance accélétratrice, tandis que les chlorures de zinc, de cuivre, de mercure, de manganèse, de calcium et de strontium ont un effet retardateur important. Les chlorures de potassium, d'ammonium, de sodium, de baryum, de cobalt, de fer et de nickel entraînent de légers retards. Rodger et Double suggèrent qu'il y ait formation d'un aluminate de lithium accélérant l'hydratation de l'aluminate de calcium. Le fait que les analyses aux rayons X montrent la présence d'aluminate de lithium dans les produits d'hydratation suggère la

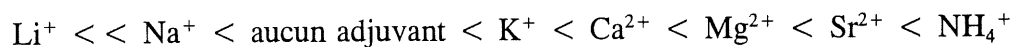
précipitation préférentielle des aluminates par le Li^+ . L'effet retardateur de l'acide citrique est dû à la précipitation du gel d'alumine entourant les grains de ciment, inhibant ainsi l'hydratation et la croissance des produits d'hydratation.

Currel *et al.* (27) ont, quant à eux, mis l'accent sur les effets respectifs des anions et des cations sur le temps de prise. Les anions, mis à part l'ion hydroxyde, retardent le temps de prise du ciment alumineux en remplaçant le groupement hydroxyle lié à l'aluminium. Le retard de prise est gouverné par la stabilité de la nouvelle espèce formée ainsi que par la vitesse de déplacement des hydroxyles par l'anion. L'effet retardateur des anions se classe de la façon suivante :



L'effet accélérateur de l'ion hydroxyde est expliqué par le déplacement de l'eau par le groupement hydroxyde au voisinage de l'aluminium favorisant ainsi la formation de liens O-Al-O.

Les cations forment des liens coordonnés avec le groupement hydroxyle. Leur effet sur le temps de prise est résumé ainsi :



Le lithium se comporte toutefois différemment des autres cations par sa capacité de former une symétrie tétraédrique avec l'ion hydroxyde, les autres cations formant une symétrie octaédrique.

Bayoux et ses collaborateurs (28) ont observé que l'augmentation de la concentration en citrate trisodique retarde le temps de prise. Ce sel agit également comme fluidifiant. L'effet fluidifiant du citrate trisodique est fortement relié au processus de dissolution : il ralentit le

processus de dissolution des composés anhydres et retarde, par le fait même, la précipitation des hydrates.

Thomas et Egan (29) ont démontré que le molybdate de sodium a un effet accélérateur important sur l'hydratation des ciments alumineux.

Les résultats des recherches de Matusinović et Vrbos (30) ont démontré l'effet accélérateur des sels de lithium sur le ciment alumineux. L'augmentation de la concentration en sel de lithium favorise l'accélération de la prise. Ces chercheurs en sont arrivés aux mêmes conclusions que Currel *et al.* cités précédemment (27). Des recherches ultérieures des mêmes auteurs ont permis d'établir que le temps de prise en présence de métaux alcalins diminue selon l'ordre suivant :



Griffiths et Al-Qaser (31) ont étudié l'hydratation du ciment Fondu en présence de chlorure, de sulfate et d'eau de mer par calorimétrie isotherme à conduction à 30°C. Les chlorures de baryum et de calcium retardent l'hydratation du ciment Fondu, tandis que les chlorures de potassium, de magnésium et de sodium l'accélèrent. Le sulfate de magnésium produit un effet accélérateur plus important que les sulfates de sodium ou de potassium. Ils ont observé de plus que l'eau de mer augmente grandement la vitesse maximale d'hydratation (Q_{\max}).

Sharp et ses collaborateurs (32) ont étudié l'effet de quatre adjuvants sur le temps de prise de divers ciments alumineux. Quoique l'acide citrique se soit avéré un retardateur à toutes concentrations, une augmentation de la quantité d'adjuvant n'amène pas une augmentation du temps retard. L'hexamétaphosphate de sodium, $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$, montre un comportement très complexe. L'hydroxyde de calcium est un excellent accélérateur. Le chlorure de lithium est un accélérateur et forme des hydrates riches en chaux. La quantité et la composition de la phase amorphe formée expliquent l'effet retard de l'acide citrique (comme l'ont suggéré

Rodger et Double (26)) en bloquant l'accès à la surface des grains anhydres. Le ratio C/A est d'une importance critique. Les adjuvants qui augmentent ce ratio agissent comme accélérateurs, tandis que ceux qui le diminuent sont retardateurs. La présence de l'hydroxyde de calcium augmente la quantité de chaux en solution et a un effet accélérateur.

Sorrentino et ses collaborateurs (33) ont étudié l'effet fluidifiant et retardateur du gluconate de sodium et ont attribué ce phénomène au fait que le gluconate de sodium prolonge la période de dissolution des phases anhydres et de croissance des hydrates.

1.4.2 Polyélectrolytes

Baker et Banfill (34) ont étudié la fluidité et le temps de prise du ciment alumineux avec de l'eau désionisée et de l'eau de mer. Ils ont utilisé les adjuvants suivants : un accélérateur, un superplastifiant, un agent anti-entraînement, un agent entraîneur d'air, un imperméabilisant et un polymère de latex. La fluidité de tous les systèmes étudiés est sensiblement la même à l'exception de celui avec l'agent anti-entraînement, qui ne démontre aucune fluidité. Le mélange contenant le latex montre une fluidité moyenne. Les pâtes préparées avec le superplastifiant sont plus maniables avec de l'eau salée, contrairement aux autres mélanges. L'agent imperméabilisant s'est montré l'adjuvant le plus accélérateur.

Lankard et Hackman (35) ont étudié les ciments à haute et à basse teneurs en alumine avec les adjuvants suivants : un lignosulfonate, un polynaphtalène sulfonate (PNS) et une polymélamine sulfonate (PMS). Le lignosulfonate a causé un retard de prise important. Le PNS et la PMS ont amélioré la fluidité sans affecter le temps de prise. Les carbohydrates ont eu peu d'effets. Le comportement de la pâte avec le citrate de sodium est très complexe suivant la concentration utilisée. L'ajout de 1 % de citrate de sodium avec le PNS et la PMS a permis de réduire de 33 % la quantité d'eau des mélanges pour obtenir une maniabilité équivalente et une accélération du temps de prise.

Banfill (36) a étudié l'effet des superplastifiants commerciaux sur le ciment alumineux : un retard de prise fut observé. Le retard de prise fut initialement attribué aux sulfates contenus dans les superplastifiants. Selon Robson (7), moins de 0,25 % de sulfate retarde le temps de prise, et de 0,5 à 1,0 % de sulfate produit une prise rapide. Les résultats des expériences de Banfill ont toutefois été contraires à cette hypothèse.

Massazza et ses collaborateurs (37) ont étudié l'effet d'un lignosulfonate de sodium (sans sucre), d'un PNS et d'une PMS sur des pâtes pures de C_4AH_{13} et C_3AH_6 . Ces trois produits, dissous dans de l'eau de chaux, sont adsorbés sur le C_4AH_{13} et le C_3AH_6 . Lorsqu'ils sont dissous dans le diméthylsulfoxyde, les mêmes adjuvants sont adsorbés sur le C_4AH_{13} et non sur le C_3AH_6 . Les isothermes d'adsorption du PNS et de la PMS sont similaires mais différentes de celle du lignosulfonate. Ce phénomène est attribué à la différence structurale significative entre les polymères synthétisés et le dérivé de lignine; cette différence est liée particulièrement à la position des groupements SO_3^- . La PMS et le PNS ont eu très peu d'effets sur la viscosité du C_3AH_6 mais, avec le C_4AH_{13} , la viscosité augmente jusqu'à un dosage de 5 %; après quoi, il y a une forte baisse de la viscosité.

Atkins, Edmons et Majumdar (38) ont étudié l'hydratation du ciment portland et d'un ciment alumineux riche en alumine. Ils ont démontré que l'alcool polyvinylique et le polyvinyle acétate retardent l'hydratation du ciment alumineux. L'ester acrylique, le poly(chloro-vinylidène acrylique ester), le poly(styrène-acrylique ester) et le poly(styrène-butadiène) n'ont que très peu modifié la vitesse d'hydratation du ciment alumineux. Pour le ciment portland, tous les polymères retardent la cinétique d'hydratation, les produits à base d'acrylique montrant les retards de prises les plus importants.

Gill, Banfill et El-Jazairi (39) ont conclu que le polynaphtalène sulfonate ne changeait ni le processus d'hydratation ni le type d'hydrate formé. L'influence de la température de maturation leur est apparue de plus grande importance que l'adjuvant lui-même. Ces mêmes

chercheurs ont par ailleurs démontré (39) que le PNS et la PMS retardent l'hydratation du ciment Fondu. Le retard de prise est attribué à la présence de sulfates libres dans les adjuvants. Il peut être compensé par l'ajout de sels de lithium au mélange. Les performances fluidifiantes modestes des polymères ont été attribuées au fait que la dissolution continue des aluminates de calcium empêche l'adsorption du polymère à la surface du grain.

Quon et Malhotra (5) ont utilisé un lignosulfonate modifié, le PNS et la PMS avec le ciment alumineux. Même à un dosage de 3 % ou plus par poids de ciment, les bétons ont montré une perte d'étalement rapide. Le lignosulfonate modifié a provoqué un retard de prise considérable.

1.5 Mode d'action des superplastifiants sur le ciment portland

Les études de Nkinamubanzi (40), portant sur des suspensions concentrées de matériaux inertes, ont permis de proposer des mécanismes d'action des polynaphtalène sulfonates dans les coulis de ciment. Ces polymères influent sur les propriétés rhéologiques des ciments en s'adsorbant à la surface des particules, leur conférant ainsi un potentiel négatif qui induit des forces répulsives entre les particules voisines. L'effet stérique des chaînes de polymères contribue également à ce phénomène de fluidification.

Piotte (4) a démontré que les propriétés fluidifiantes des polynaphtalène sulfonates vis-à-vis les pâtes de ciment portland augmentent avec leur masse molaire. La polydispersité du polymère est également favorable à la fluidification des coulis de ciment portland.

Des études à partir des chaleurs initiales d'hydratation par Gagné (41) ont démontré l'affinité des polymères pour les phases les plus réactives des ciments portland, les aluminates de calcium. Les polymères, en s'adsorbant à la surface des aluminates de calcium, ralentissent les réactions d'hydratation et modifient la morphologie des hydrates.

CHAPITRE 2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 Produits

2.1.1 Ciment Fondu

Deux ciments Fondu de composition similaire ont été utilisés pour les essais de calorimétrie, de viscosité et d'étalement. Ces ciments, notés A et B, ont été fournis par Lafarge Fondu International. Le tableau 4 présente la composition chimique des ciments Fondu A et B, telle que fournie par le fabricant.

Tableau 4. Composition des deux ciments Fondu utilisés

	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	Al ₂ O ₃	Autres
Ciment Fondu A	4,24	1,86	12,80	2,38	38,30	40.26	0.16
Ciment Fondu B	4,35	1,84	13,03	2,36	38,50	39.55	0.37

Les ciments Fondu A et B, reçus dans deux contenants distincts de 20 kg, ont été subdivisés en 12 portions égales à l'aide d'un échantillonneur, puis scellés dans des sacs de plastique jusqu'à leur utilisation. Les premiers essais ont été réalisés dans les trois mois suivant la réception des ciments. Des essais ultérieurs ont été effectués avec le ciment Fondu A après trois autres mois. Dans ces conditions, ce ciment sera identifié A*.

2.1.2 Adjuvants

Gill *et al* (39) ont soulevé l'hypothèse que la présence de sulfates dans les polynaphtalène sulfonates commerciaux influençait le temps de prise des ciments alumineux. Il devenait ainsi impératif de connaître l'importance de l'action de différents sulfates sur le ciment Fondu. Ainsi, l'aluminate de sodium (NaAlO_2), les sulfates d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) et de sodium (Na_2SO_4) et les sulfates de calcium dihydratés ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et anhydres (CaSO_4) ont été utilisés lors de cette étude.

L'aluminate de sodium et les sulfates d'aluminium et de sodium de même que le sulfate de calcium dihydraté étaient tous de qualité analytique. Le sulfate de calcium anhydre insoluble (anhydrite insoluble) a par ailleurs été obtenu en laboratoire en chauffant le $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 400°C pendant trois heures. La qualité du produit ainsi obtenu a été confirmée par une analyse thermique différentielle.

2.1.3 Polynaphtalène sulfonates

Les polynaphtalène sulfonates de sodium (PNS-Na) et de calcium (PNS-Ca) utilisés dans cette étude sont vendus communément comme fluidifiant pour les mortiers ou bétons à base de ciment portland. Ils ont été utilisés tels quels avec le ciment Fondu, ou encore séparés par ultrafiltration afin d'obtenir un fractionnement des différents polymères qui les composent. La présente étude permettra donc de connaître l'influence de la taille et du contre-ion des polynaphtalène sulfonates sur le temps de prise, la cinétique d'hydratation et l'ouvrabilité du ciment Fondu.

Le fractionnement des polymères a été réalisé avec un système d'ultrafiltration Amicon. Deux litres d'une solution aqueuse à 10 % de solide sont initialement filtrés sur une membrane spirale de 3kD. Le volume de solution est constamment maintenu à deux litres

au cours du processus d'ultrafiltration en ajoutant de l'eau désionisée; 24 litres d'eau sont ajoutés, soit 12 fois le volume initial. Les premiers litres de solution passant la membrane de 3kD contiennent essentiellement les oligomères et les ions sulfate de la solution originale et porteront l'identification «< 3kD avec sulfate». Le reste de la solution passant la membrane de 3kD contient les polymères de faibles masses molaires sans sulfate (< 3kD sans sulfate). La solution retenue par la membrane 3kD est ensuite filtrée sur une membrane de 100kD. Les polymères entre 3 et 100kD (3-100kD) ainsi que les polymères de très hautes masses molaires (> 100kD) sont ainsi obtenus.

Toutes les solutions de polynaphtalène sulfonate, qu'elles soient fractionnées ou non, ont été évaporées à sec puis broyées et séchées sous vide à 75°C pendant 24 heures. Les poudres ainsi obtenues ont été conservées dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

Les polynaphtalène sulfonates ont été caractérisés par chromatographie liquide à haute performance en phases inversées selon la méthode décrite par Piotte (4). Le chromatogramme type d'un PNS est montré à la figure 6.

Le tableau 5 présente les données relatives aux chromatogrammes obtenus des polynaphtalène sulfonates de sodium et leurs concentrations respectives en sulfate. Les teneurs en ions sulfate ont été déterminées par chromatographie ionique. Le temps de rétention est un indice du nombre d'unités monomériques qui composent le polymère. Entre 0 et 10 minutes, ce sont les polymères de moins de cinq unités monomériques. La phase intermédiaire, entre 10 et 30 minutes, est composée de polymères de cinq à vingt unités. À plus de trente minutes, ce sont les polymères de hautes masses molaires de plus de vingt unités. Le tableau 6, quant à lui, présente les pourcentages massiques de la distribution de chacune des fractions d'un polynaphtalène sulfonate de calcium.

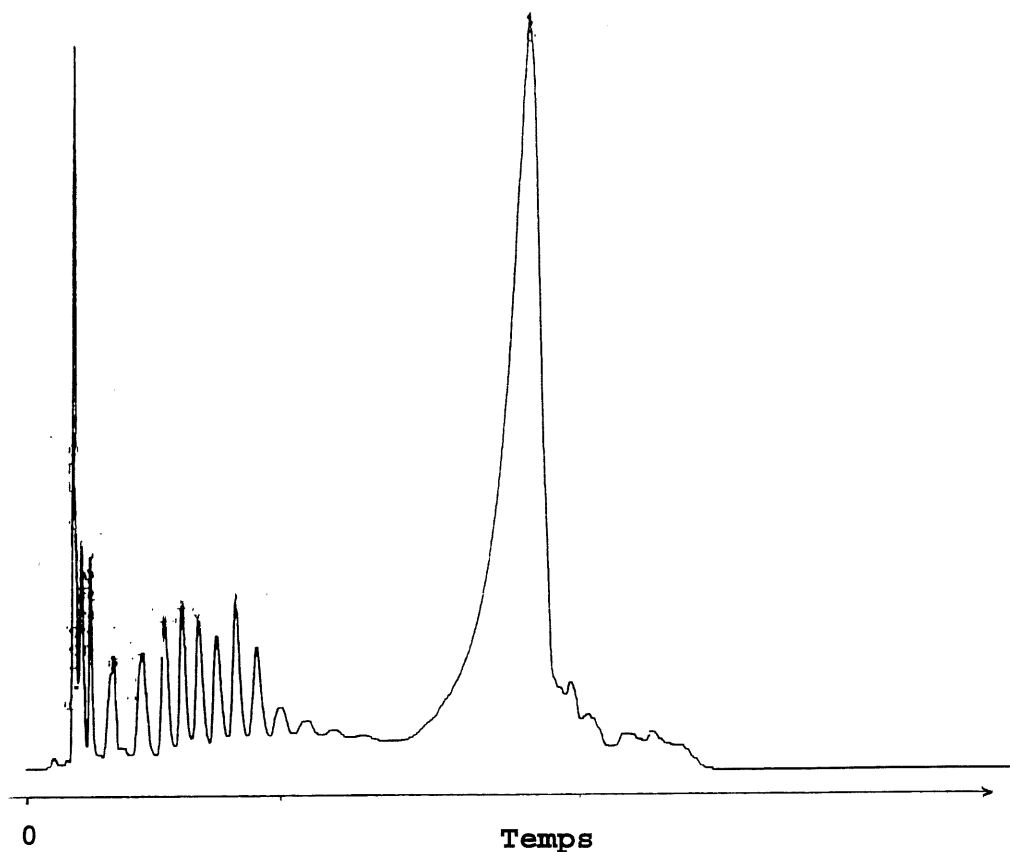


Figure 6. Chromatogramme d'un PNS

Tableau 5. Pourcentages massiques de chacune des fractions du polynaphtalène sulfonate de sodium élué à divers intervalles de temps

	% sulfate	0-10 min	10-30 min	> 30 min
PNS-Na non fractionné	0,8	11,9	21,6	66,5
<3kD avec sulfate	13,0	26,9	41,4	31,7
<3kD sans sulfate	0,1	0,7	71,4	27,9
3-100kD	0,0	1,2	1,8	97,0
> 100kD	0,0	0,0	4,4	95,6

Tableau 6. Pourcentages massiques de chacune des fractions du polynaphtalène sulfonate de calcium élué à divers intervalles de temps

	% sulfate	0-10 min	10-30 min	> 30 min
PNS-Ca non fractionné	0,3	17,4	31,2	51,4
< 3kD sans sulfate	0,0	85,7	14,3	0,0
3-100kD	0,0	9,6	43,5	46,9
> 100kD	0,0	3,0	30,7	66,3

2.1.4 Autres polyélectrolytes

La présente étude permettra également de cerner l'influence de polymères contenant diverses unités monomériques sur les propriétés rhéologiques et la cinétique d'hydratation du ciment Fondu. Le polyvinyle sulfonate de sodium (PVSS, Polyscience) et le polyacrylate de sodium (PAS, Polyscience) de même que la Méladyne (Les Produits chimiques Handy) et le Melment (SKW) ont été utilisés comme polymères.

Le polyvinyle sulfonate de sodium et le polyacrylate de sodium ont des masses molaires moyennes de 2000 g/mol et de 2100 g/mol respectivement. Les produits Méladyne et Melment sont des polymélaamine sulfonates de sodium (PMS-Na) d'origine commerciale. Ils ont été caractérisés par chromatographie liquide à haute performance. Le tableau 7 présente les pourcentages de produit élués à divers intervalles de temps. Le chromatogramme type d'une PMS est montré à la figure 7.

Tableau 7. Pourcentages massiques de polyméline sulfonate de sodium éluée à divers intervalles de temps

	% sulfate	0-10 min	10-30 min	> 30 min
Méladyne	1,3	30,1	10,4	59,5
Melment	2,0	20,0	29,9	50,1

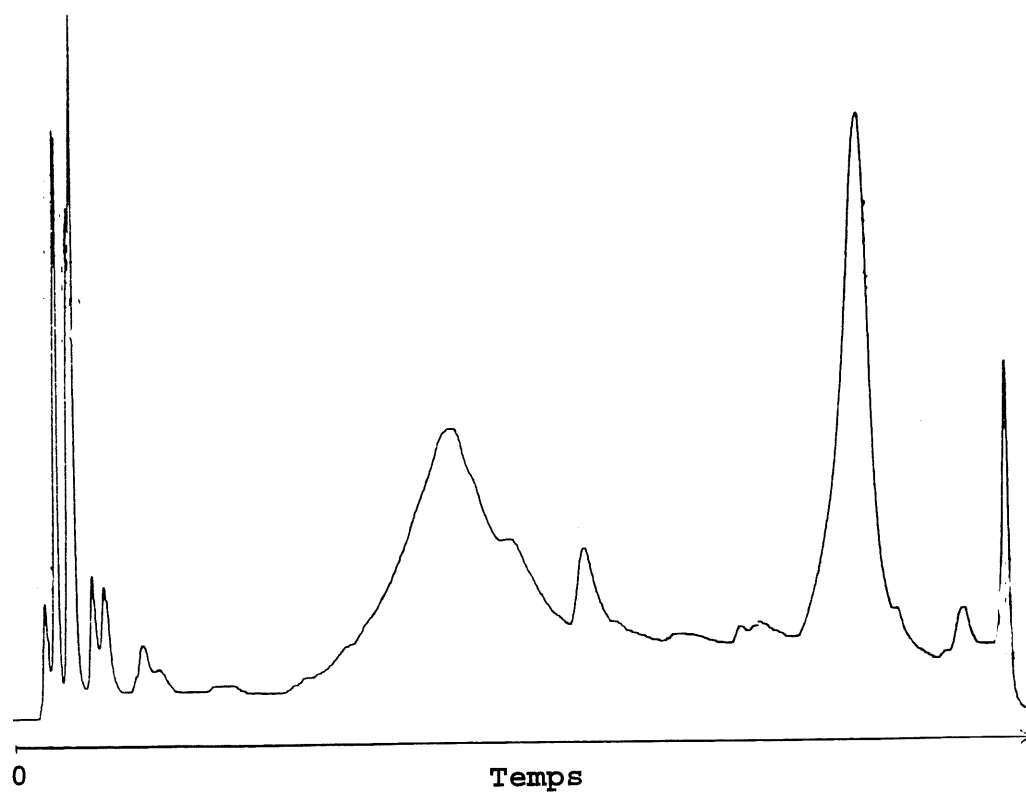


Figure 7. Chromatogramme d'une PMS

2.2 Méthodes

2.2.1 Préparation des mélanges

Les essais calorimétriques ont été réalisés sur mortier afin de limiter l'augmentation de température lors de la mesure. Le sable agit comme diluant inerte et a peu d'effets sur la chaleur dégagée par le ciment. Les essais de viscosité et d'étalement ont été faits sur pâte. Pour fins de comparaison, les rapports eau/ciment (E/C) et adjuvant/ciment (A/C) sont demeurés fixes. Le tableau 8 présente la composition du mortier et de la pâte de ciment Fondu.

La rhéologie des pâtes de ciment Fondu a été suivie pendant une période d'environ 90 minutes après la mise en contact de l'eau et du ciment. La fluidité d'une pâte dépend principalement de la quantité d'eau présente, de la granulométrie du solide et de l'état de floculation du système. La perte de fluidité en fonction du temps dépend principalement de l'hydratation des phases les plus réactives, ce qui explique qu'il n'y a pas nécessairement de corrélation entre la perte de fluidité et la réactivité globale d'un ciment.

Tableau 8. Composition des mélanges

	Mortier	Pâte
Masse de ciment	60 g	500 g
Masse de sable	90 g	-
Masse d'eau	22,2 g	185 g
Masse d'adjuvants secs	0,18 g	1,5 g
Rapport sable/ciment	1,5	-
Rapport eau/ciment	0,37	0,37
Rapport adjuvant/ciment	0,003	0,003

2.2.2 Calorimétrie adiabatique

La calorimétrie adiabatique a été utilisée pour suivre l'hydratation du ciment pendant les premières 24 heures. Les thermogrammes sont obtenus au moyen du montage calorimétrique illustré à la figure 8.

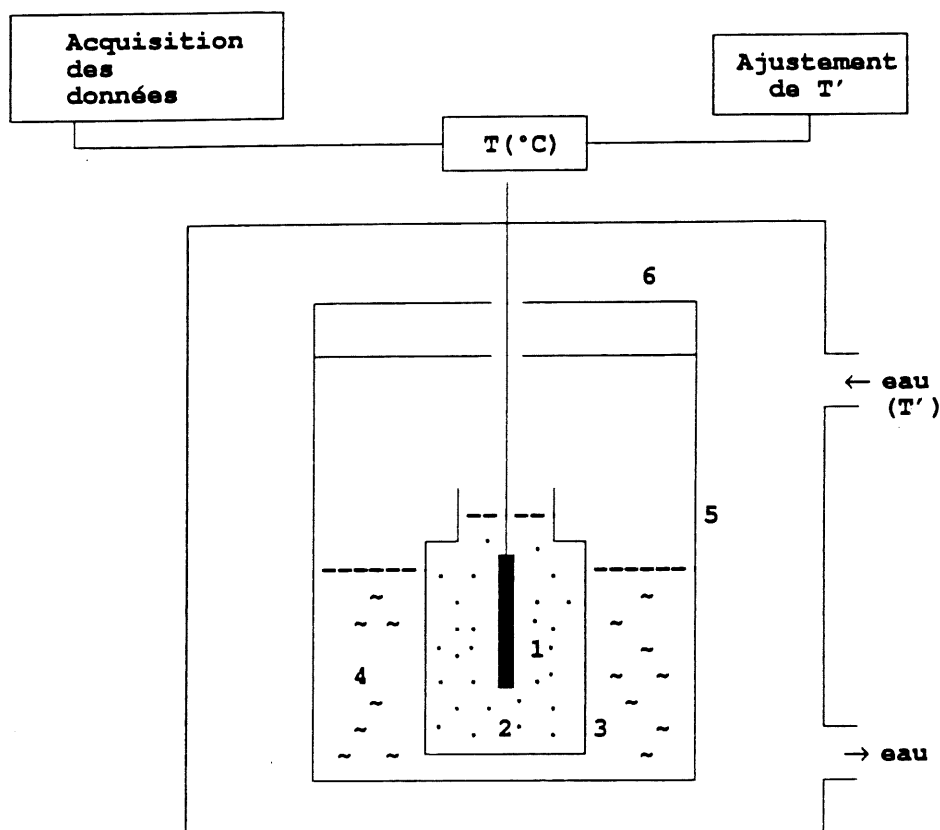


Figure 8. Représentation schématisée du calorimètre adiabatique

Les essais sont réalisés de la façon suivante : le ciment et le sable sont préalablement mélangés dans un bécher puis ajoutés à la solution aqueuse (eau + produits chimiques s'il y a lieu). Le mélange est mélangé manuellement pendant 2 minutes dans un bain à température constante de 23–24°C puis 150 g de ce mortier sont placés dans une bouteille

de polypropylène. Le chronométrage de l'essai calorimétrique démarre au moment où la solution aqueuse est mise en contact avec le mélange sable/ciment. Le mortier est introduit dans un thermos contenant 100 g d'eau à 25°C. Une thermistance, recouverte d'un tube de cuivre plein d'eau, est insérée dans le mortier. Le thermos est fermé hermétiquement, puis complètement immergé dans un bain d'eau préalablement thermorégulé à 25°C. La température du bain est continuellement maintenue à la température du mortier. La température du mortier est lue à chaque minute et est enregistrée par un système d'acquisition de données.

2.2.3 Viscosimétrie

L'ouvrabilité des systèmes a été étudiée au moyen d'un viscosimètre rotatif de type Brookfield. Ce viscosimètre mesure le couple nécessaire pour faire tourner une tige en forme de «T renversé» (rotor) dans la pâte de ciment. Ce système est illustré à la figure 9. La vitesse de rotation du rotor est maintenue à 0,33 rpm pour tous les systèmes. Le rotor se déplace verticalement dans la pâte de ciment au cours de la mesure afin d'éviter la formation d'une cavité. L'acquisition des données se fait simultanément à la mesure et l'incertitude sur celle-ci est d'environ 5 %.

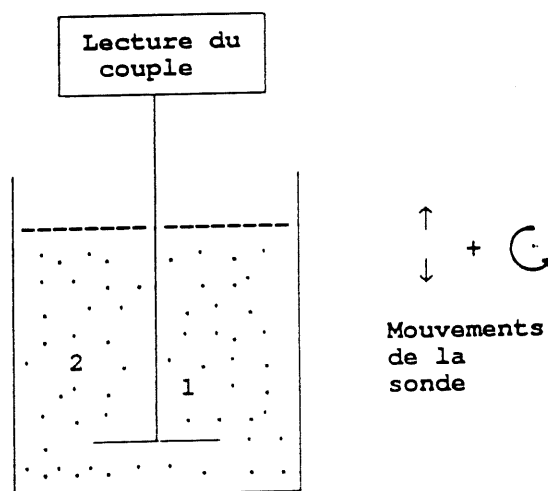


Figure 9. Représentation schématisée de la sonde du viscosimètre Brookshields

Les mesures de viscosité ont été réalisées sur une pâte de ciment Fondu préparée de la façon suivante : le ciment Fondu est mélangé manuellement à la solution aqueuse pendant 1 minute, puis mécaniquement pendant 2 minutes avec un mélangeur Braun tournant à 6000 rpm dans un bain thermorégulé à 25°C, le temps initial correspondant toujours au moment où le ciment est mis en contact avec la solution aqueuse. Une partie du mélange est utilisée pour les mesures de viscosité et l'autre, pour les essais d'étalement.

2.2.4 Essais d'étalement

L'essai d'étalement consiste à mesurer l'étalement d'un volume de pâte contenue dans un mini-cône en fonction du temps. Les mesures d'étalement ont été faites avec le mini-cône d'Abraham dont les dimensions sont les suivantes : 38 mm de base, 57 mm de hauteur et 19 mm d'ouverture supérieure. L'incertitude sur cette mesure est d'environ 5 %.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Piotte (4) a récemment démontré que l'augmentation de la masse molaire du polynaphtalène sulfonate avait un effet bénéfique sur son pouvoir de fluidifier des mélanges à base de ciment portland. Des essais préliminaires en laboratoire nous ont permis de croire que la taille du polynaphtalène sulfonate avait aussi une influence sur la fluidité des mélanges de ciment Fondu. Une première série d'essais, présentée dans ce chapitre, a ainsi été élaborée. Ces résultats permettront de proposer un mécanisme d'action du polynaphtalène sulfonate avec le ciment Fondu.

Gill et ses collaborateurs (39) ont également soulevé l'hypothèse que les sulfates libres contenus dans les polynaphtalène sulfonates commerciaux influençaient la cinétique d'hydratation et la fluidité des mélanges de ciment Fondu. L'étude des systèmes ayant comme adjuvant les polynaphtalène sulfonates de faible masse molaire avec ou sans sulfate permettra de distinguer l'effet des sulfates et celui du polymère sur les propriétés du ciment Fondu. Pour aider à la compréhension de l'influence des sulfates, l'effet de différents autres adjuvants sera également étudié.

Ces premiers résultats, portant sur l'effet de la taille des polynaphtalène sulfonates et sur l'influence des sulfates, ont permis d'orienter les recherches ultérieures. Il était évidemment trop tôt pour entreprendre des essais mécaniques sur des bétons de ciment Fondu avec l'un des adjuvants étudiés jusqu'alors. Trop peu de variantes du polynaphtalène sulfonate avaient été explorées, et les caractéristiques optimales du polynaphtalène sulfonate qui offrirait les meilleures performances n'étaient évidemment pas encore définies. Nous devons d'abord établir la reproductibilité des résultats précédents. Pour ce faire, les études portant sur l'influence de la taille du polynaphtalène sulfonate ont été refaites mais, cette fois-ci, avec

le ciment Fondu B de composition similaire. Les travaux de recherche se sont ensuite poursuivis par l'étude de l'influence de la nature du contre-ion du polynaphtalène sulfonate sur le ciment Fondu B et l'effet de la taille du polynaphtalène sulfonate de calcium sur les ciments Fondu B et A* (à des fins commerciales, un adjuvant prometteur devait également performer avec un ciment plus vieux). Les travaux se sont terminés par l'étude de l'influence de polymères se différenciant par leurs unités monomériques.

Ces différents essais couvraient ainsi plusieurs variantes associées aux adjuvants pouvant être utilisés dans les mélanges à base de ciment Fondu. Ils permettaient de plus de connaître la reproductibilité des résultats ainsi que l'effet des différences de composition d'un ciment Fondu à un autre. Le tableau 9 résume les divers essais qui ont été réalisés; les paramètres étudiés, les techniques utilisées, le ciment ainsi que les adjuvants ajoutés y sont présentés.

Tableau 9. Systèmes étudiés dans le cadre du projet de recherche

Paramètres	Techniques	Ciments	Adjuvants
Différents adjuvants	Calorimétrie, viscosité, étalement	A	Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 , Al_2SO_4 , NaAlO_2
Taille du PNS-Na	Calorimétrie, viscosité, étalement	A	< 3kD avec et sans sulfate, 3-100kD, > 100kD
Taille du PNS-Na	Calorimétrie	B	< 3kD avec sulfate, 3-100kD, > 100kD
Vieillissement	Calorimétrie, viscosité, étalement	A et A*	Aucun
Contre-ion	Calorimétrie	B	PNS-Na, PNS-Ca
Taille du PNS-Ca	Calorimétrie, viscosité, étalement	B et A*	< 3kD sans sulfate, 3-100kD, > 100kD
Divers polyélectrolytes	Calorimétrie, viscosité, étalement	A*	Méladyne, Melment, PVSS, PAS

Afin de faciliter la comparaison des effets des différents adjuvants, les résultats seront présentés selon la technique d'étude. Ainsi, tous les résultats de calorimétrie seront d'abord présentés, suivis de ceux obtenus par viscosimétrie et par essais d'étalement.

3.1 Cinétique d'hydratation

3.1.1 Effet de différents adjuvants

La figure 10 représente l'effet des sulfates sur la chaleur et sur le flux thermique lors de l'hydratation du ciment Fondu A. On remarque que le sulfate de calcium dihydraté et le sulfate d'aluminium sont accélérateurs; l'essai avec l'aluminate de sodium se compare à l'essai contrôle, alors que l'anhydrite insoluble et le sulfate de sodium sont retardateurs.

Tous les adjuvants ont augmenté la vitesse d'hydratation maximale; celle-ci est représentée par le flux thermique. De 12 mW/g pour l'essai contrôle, il est passé à 20 mW/g pour le sulfate de calcium insoluble et jusqu'à 25-30 mW/g pour les autres adjuvants. Tous les adjuvants ont également diminué la durée durant laquelle se sont produites les réactions d'hydratation. Ceci est démontré par la largeur plus faible des pics d'évolution de la chaleur d'hydratation. Seul l'essai réalisé avec le sulfate de calcium insoluble présente un effet moins marqué que les essais réalisés avec les autres adjuvants. Aucun des adjuvants n'a influencé le dégagement de chaleur totale des réactions d'hydratation, l'élévation de température observée étant sensiblement la même pour tous les systèmes.

Ces premiers résultats nous permettent de conclure que les sulfates affectent le temps de prise du ciment Fondu, qu'ils augmentent les vitesses maximales des réactions, et qu'ils n'affectent pas la réactivité globale du ciment Fondu.

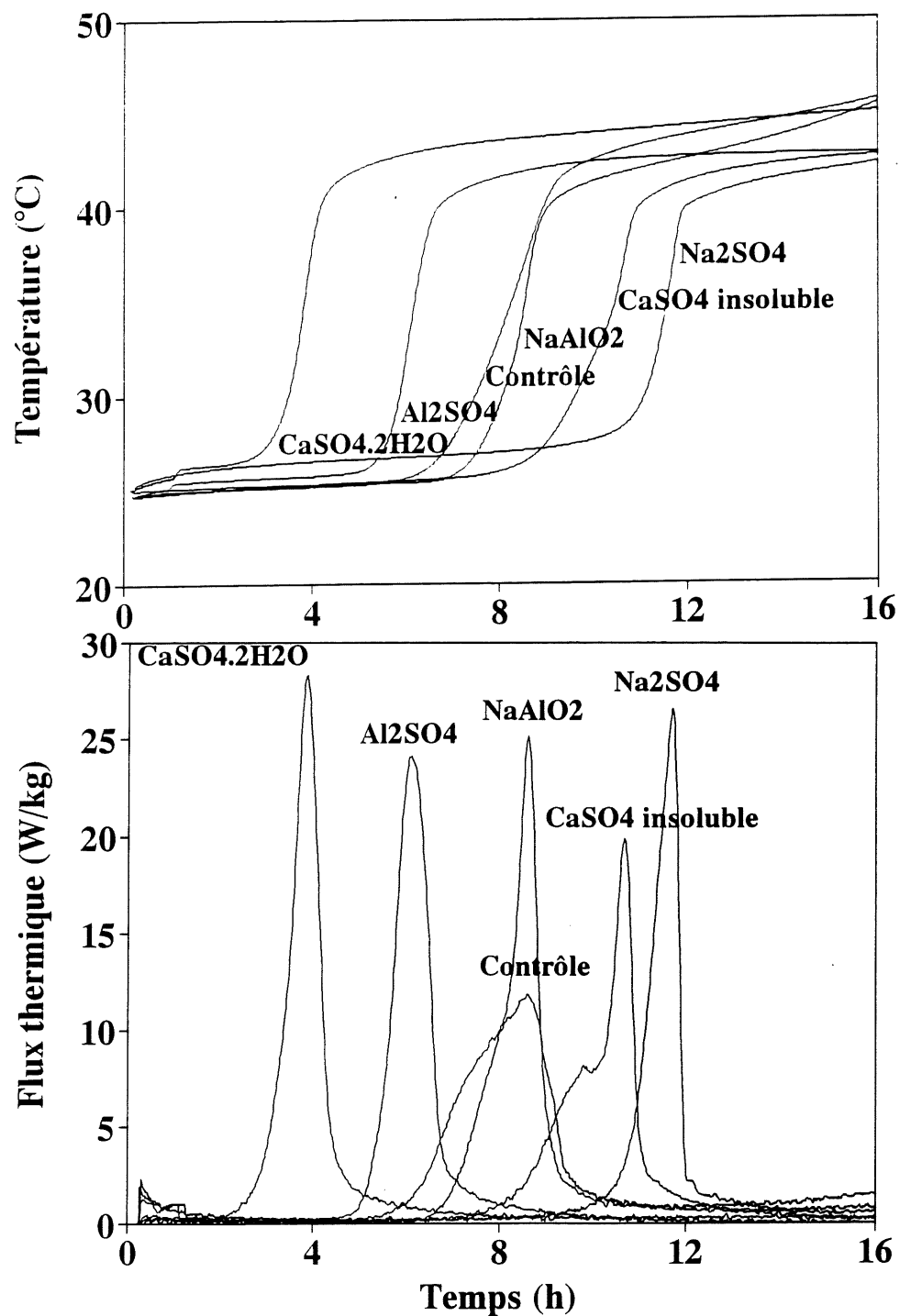


Figure 10. Effet des sulfates sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

3.1.2 Effet de la taille du PNS-Na

La figure 11 présente l'influence de la taille du PNS-Na sur la chaleur et le flux thermique du ciment Fondu A. Les polymères de haute masse molaire ($> 100\text{kD}$ et $3-100\text{kD}$) et de faible masse molaire sans sulfate sont accélérateurs, tandis que ceux contenant des sulfates sont retardateurs. Ces mêmes observations prévalent pour les essais réalisés sur le ciment Fondu B, tel que démontré à la figure 12. Il ne faudrait pas pour autant n'attribuer le retard de prise qu'aux sulfates. La fraction de faible masse molaire avec sulfate contient des quantités importantes de monomères et de polymères de très faible taille (> 5 unités monomériques). La fraction de faible masse molaire sans sulfate contient une proportion plus importante de polymères de plus haute masse molaire (voir tableau 5). Le retard de prise peut donc être attribué à la faible masse molaire du PNS et/ou aux sulfates qu'il contient.

Notons que le ciment B apparaît plus réactif que le ciment A. Comme l'ont mentionné Soustelle *et al.* (16), la réactivité du ciment Fondu dépend des quantités de C_{12}A_7 et de CA_2 présentes, ce qui explique que deux ciments Fondu de composition chimique analogue peuvent avoir des réactivités chimiques différentes. Toutes les fractions du polymère ont augmenté les vitesses d'hydratation maximales par rapport à l'essai contrôle, effet toutefois moins prononcé avec le ciment B qu'avec le A. L'effet accélérateur des polymères de haute masse molaire est beaucoup plus marqué pour un ciment moins réactif (Fondu A), et l'effet retardateur des polymères de faible masse molaire l'est beaucoup plus pour un ciment plus réactif (Fondu B). Aucune des fractions du polymère n'a affecté l'élévation de température et, par conséquent, la quantité de chaleur dégagée lors des réactions d'hydratation.

3.1.3 Effet du vieillissement

La figure 13 montre l'effet d'un vieillissement de six mois sur la réactivité du ciment Fondu A. Le ciment Fondu montre un temps de prise plus rapide et des vitesses de réaction

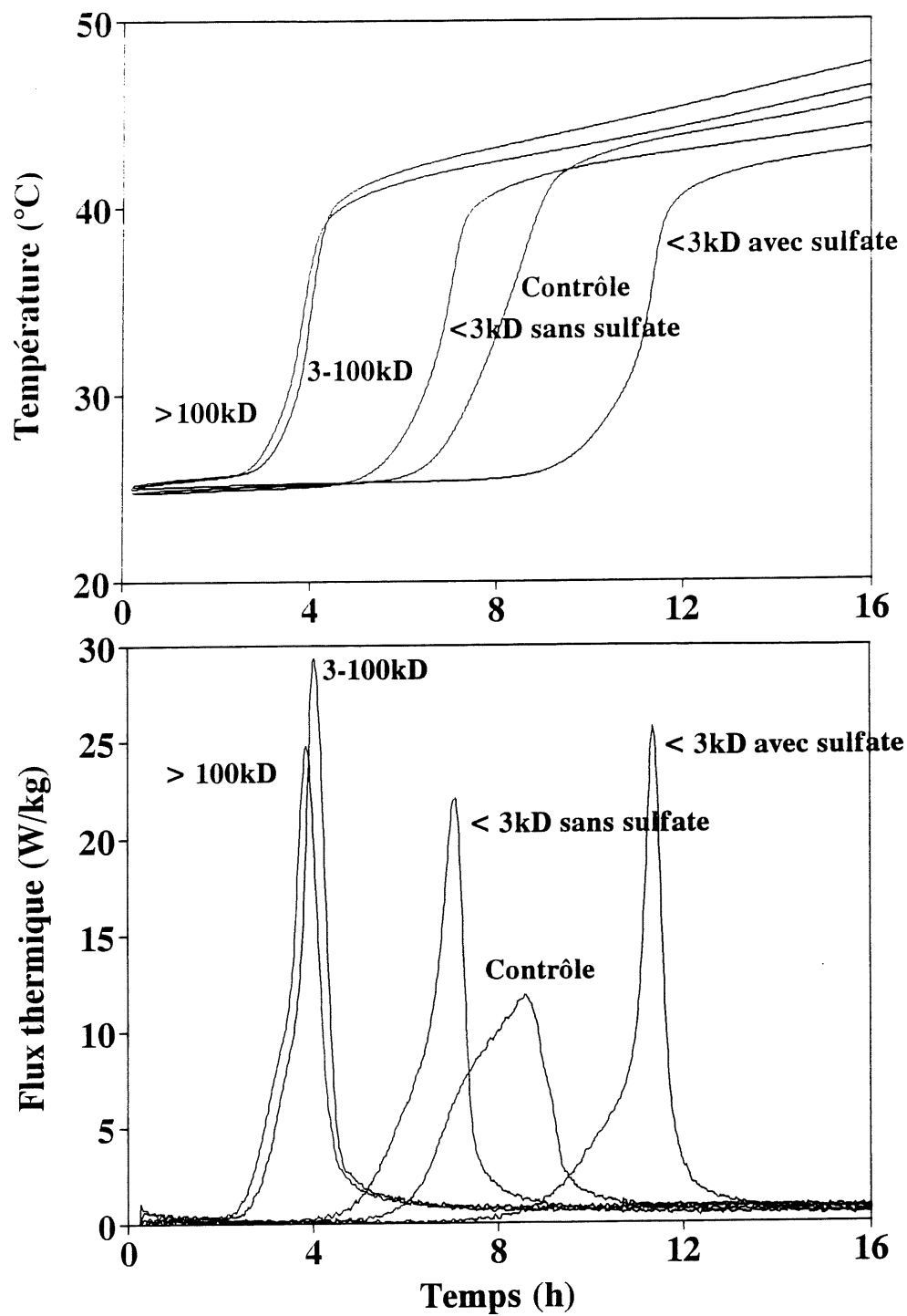


Figure 11. Effet de la taille du PNS-Na sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

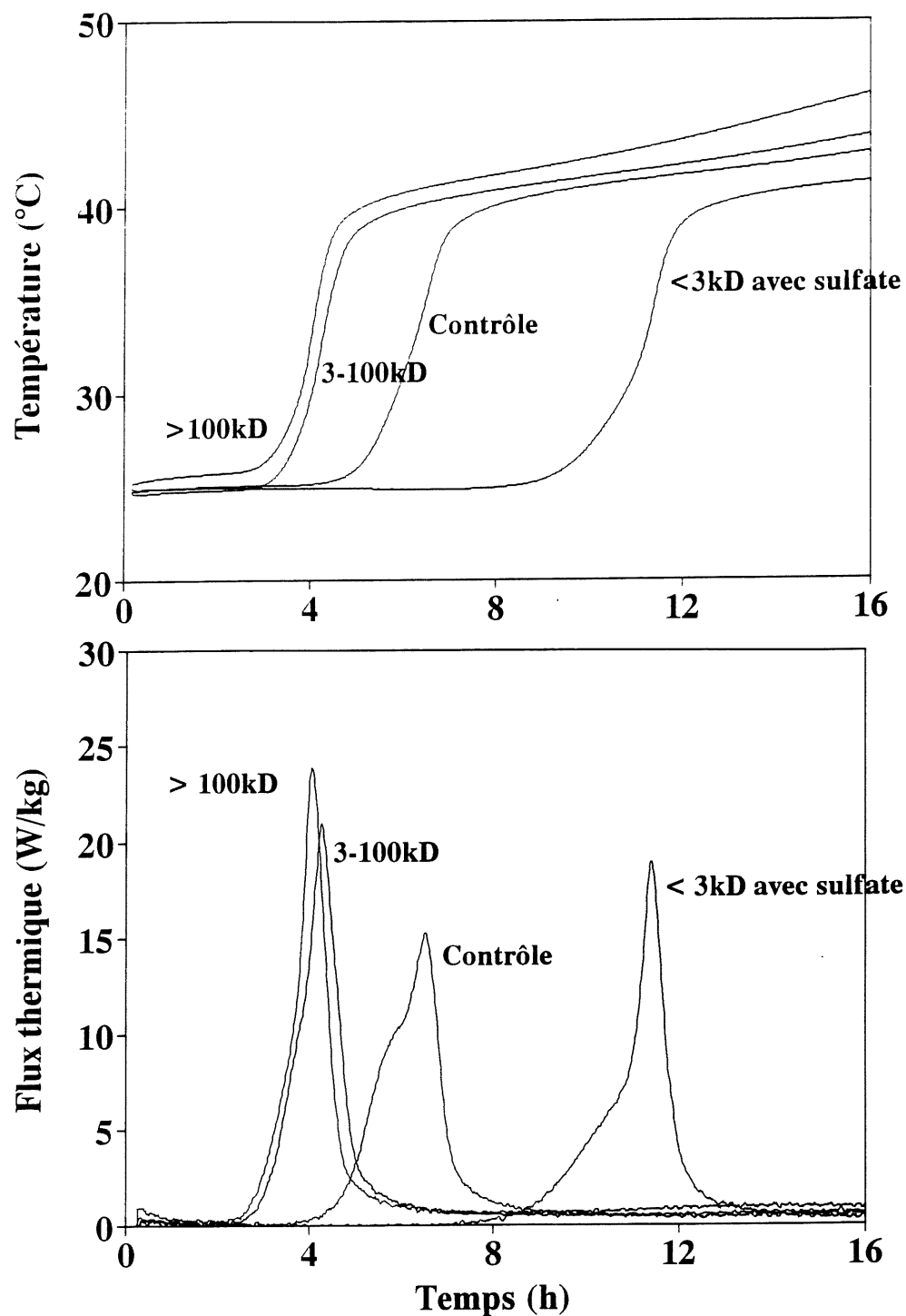


Figure 12. Effet de la taille du PNS-Na sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu B ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

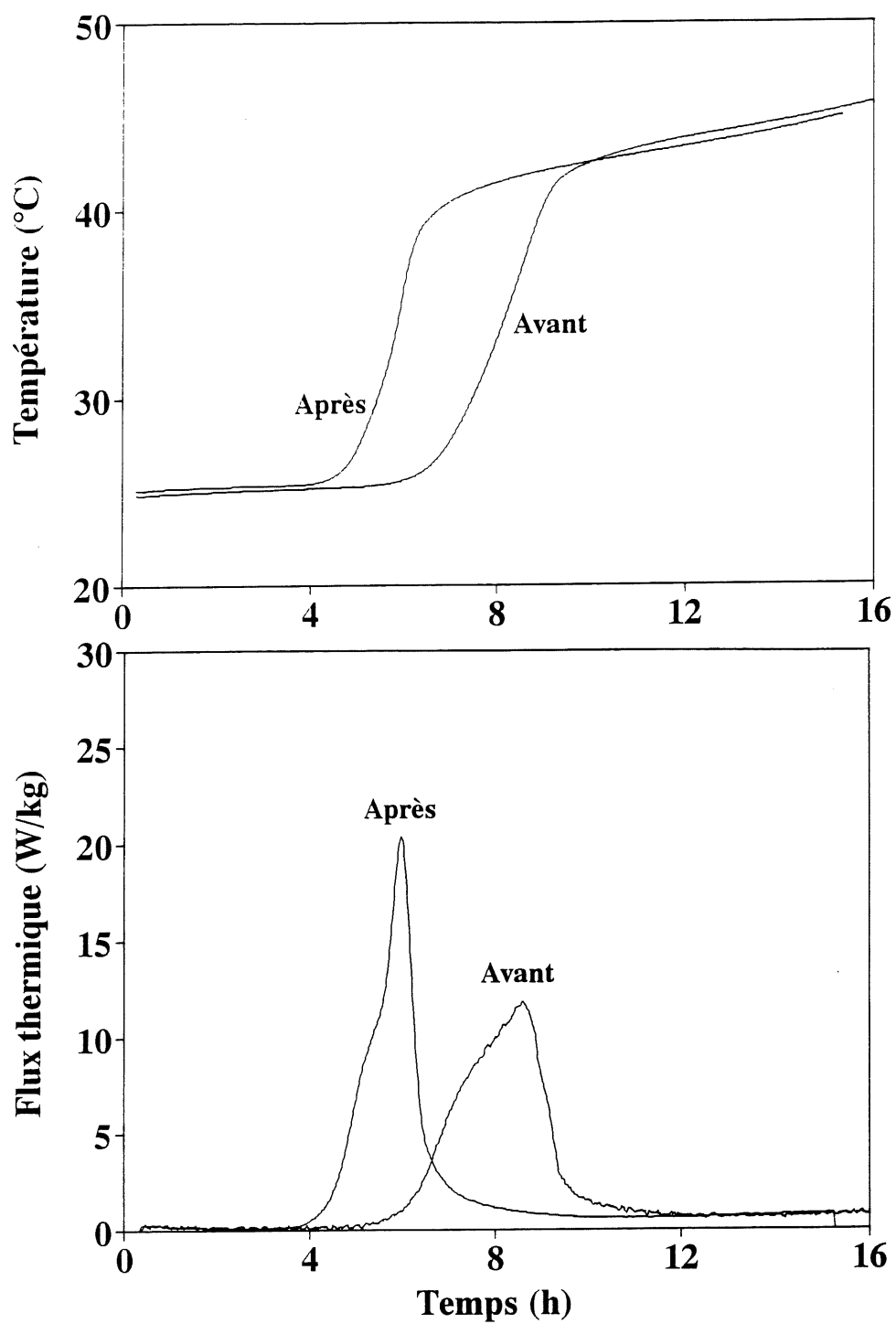


Figure 13. Effet du vieillissement sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

plus importantes après un vieillissement de six mois. Cette différence de réactivité observée par Lea (1) a été expliquée par le fait que les phases les plus réactives peuvent s'hydrater au cours du temps, agir comme site de nucléation et augmenter la vitesse de précipitation des hydrates. La quantité de chaleur dégagée lors des réactions d'hydratation est toutefois identique pour les deux systèmes.

3.1.4 Effet du contre-ion

Les essais calorimétriques réalisés avec le ciment Fondu B, tel qu'illustré à la figure 14, montrent que le PNS-Ca et le PNS-Na ont un effet accélérateur presque identique. Par ailleurs, les résultats de la section 3.1.2 montrent que les polymères de haute masse molaire diminuent le temps de prise du ciment Fondu. Or, le PNS-Na est plus polymérisé que le PNS-Ca (voir tableaux 5 et 6), et le ciment Fondu devrait, si nous ne tenons compte que de ce paramètre, avoir un temps de prise plus faible en présence de PNS-Na que le PNS-Ca. Le contre-ion calcium a donc un effet très important sur les mécanismes d'hydratation des ciments Fondu, car il permet de contrecarrer l'effet de la masse molaire. Les polynaphtalène sulfonates de calcium et de sodium ont augmenté la vitesse d'hydratation maximale et n'ont pas modifié de façon significative l'élévation de température par rapport à l'essai contrôle.

3.1.5 Effet de la taille du PNS-Ca

La figure 15 représente l'influence de la taille du PNS-Ca sur la cinétique d'hydratation et le flux thermique du ciment Fondu B. On remarque que les polymères de haute masse molaire accélèrent les réactions d'hydratation et que les polymères de faible masse molaire sans sulfate les retardent. Les essais réalisés avec le ciment Fondu A* montrent les mêmes tendances, tel qu'illustré à la figure 16. L'essai réalisé avec un polymère de faible masse molaire sans sulfate, présenté à la section 3.1.2, a montré un effet accélérateur contrairement à ce que nous observons ici.

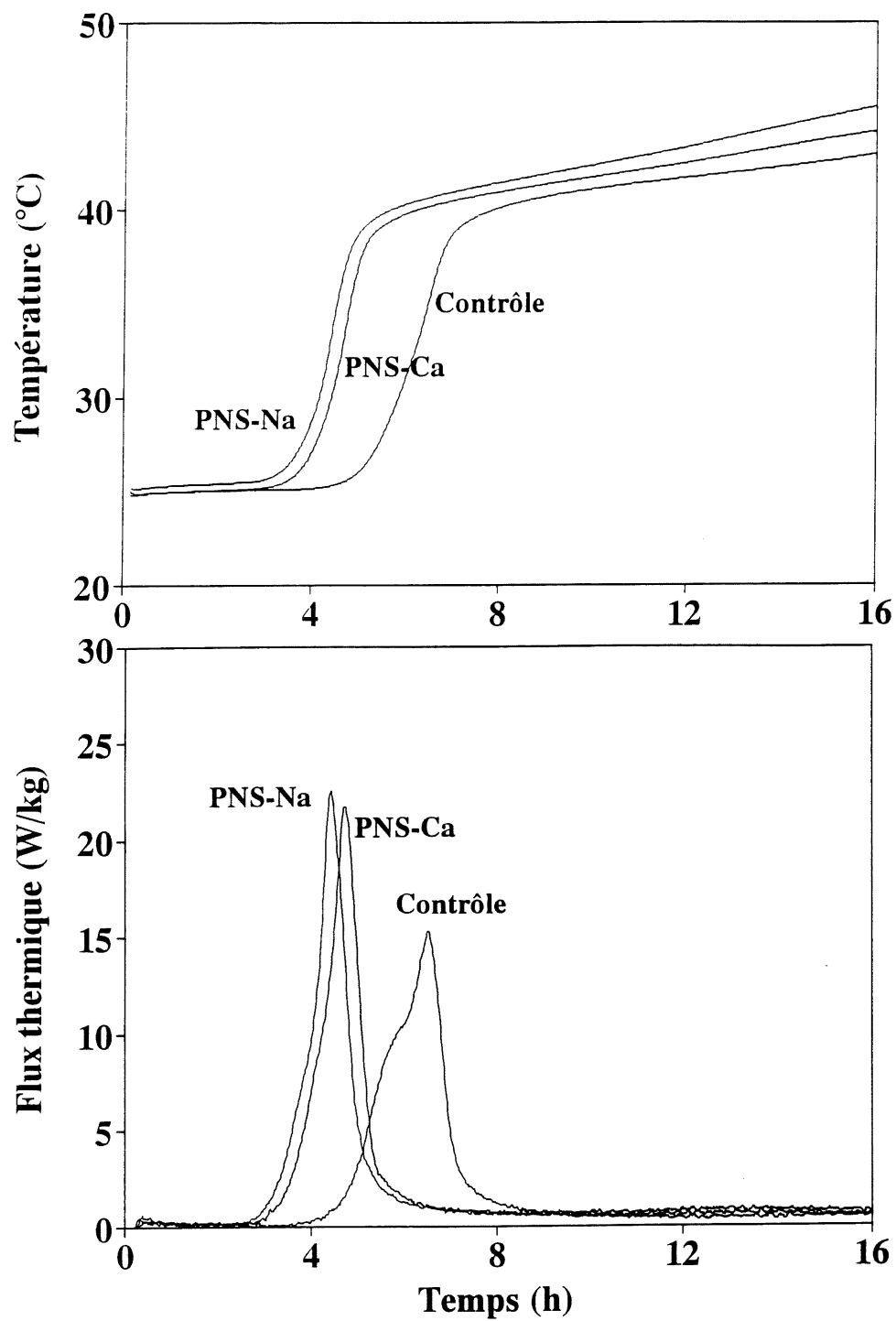


Figure 14. Effet du contre-ion sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu B ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

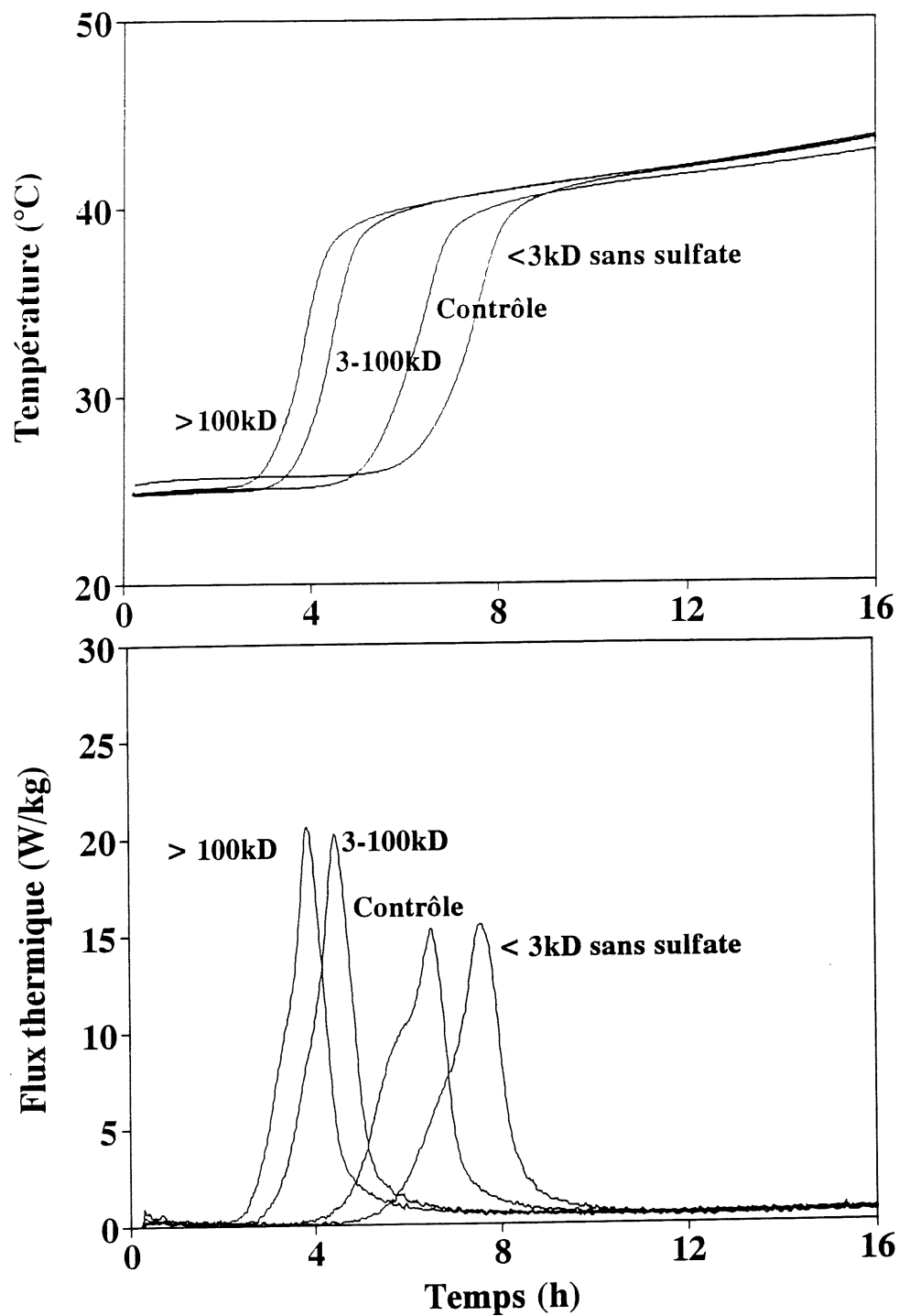


Figure 15. Effet de la taille du PNS-Ca sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu B ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

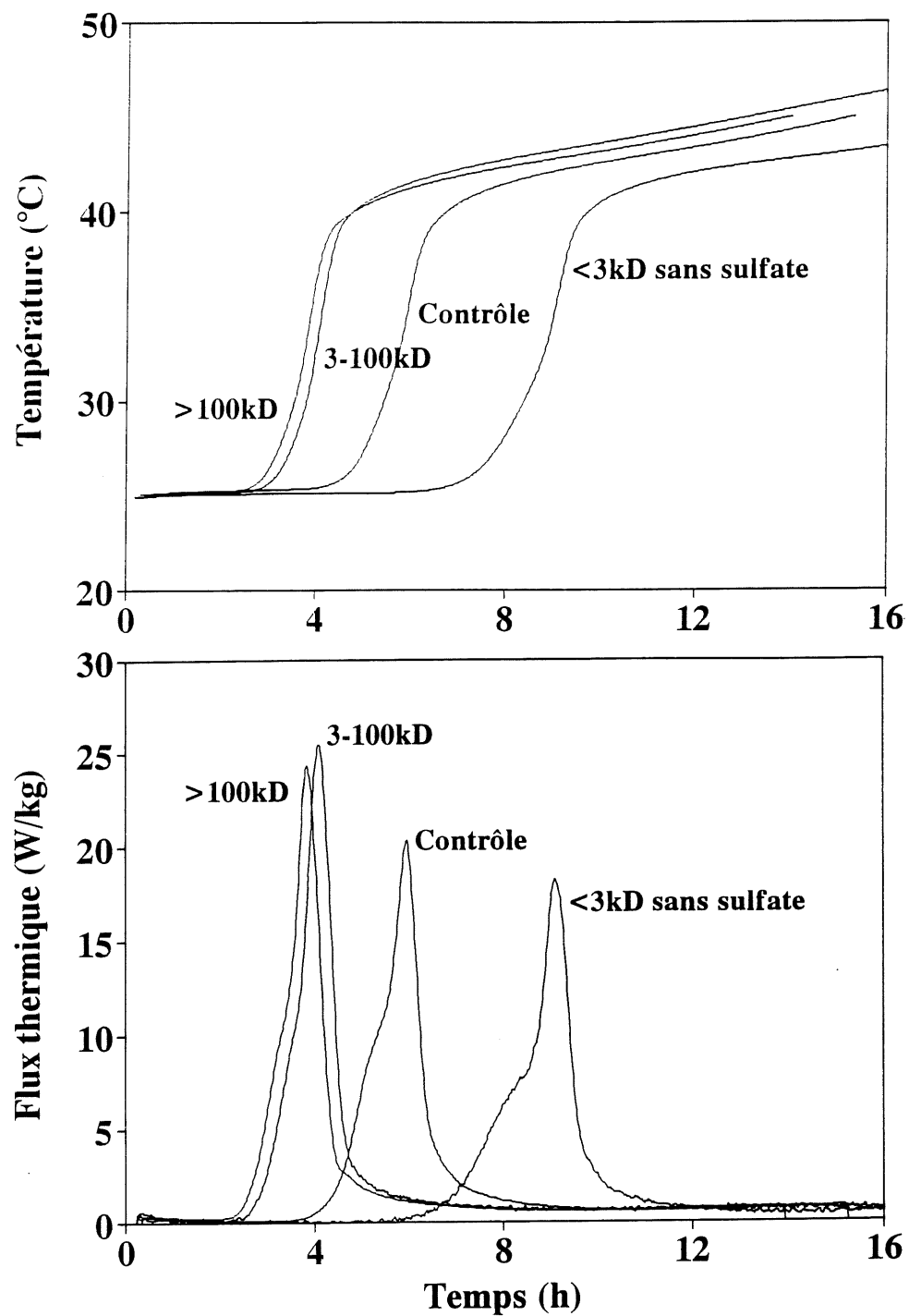


Figure 16. Effet de la taille du PNS-Ca sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu A* ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

Mais nous devons comparer la distribution de masse molaire de chacune des fractions. La fraction de faible masse molaire du polynaphtalène sulfonate de sodium est beaucoup moins polymérisée que la fraction de faible masse molaire du polynaphtalène sulfonate de calcium (voir tableaux 5 et 6) et, par conséquent, cette dernière provoque un temps de prise beaucoup plus élevé.

Par ailleurs, nous observons toujours que les vitesses d'hydratation maximales augmentent en présence d'adjuvants, et que les dégagements de chaleur sont semblables pour tous les systèmes.

3.1.6 Effet de divers polyélectrolytes

La figure 17 montre que les polymélaamine sulfonates, les polyacrylates et les polyvinyle sulfonates (sels de sodium) sont tous retardateurs. Ces essais ont été réalisés sur le ciment Fondu A*.

Contrairement aux autres adjuvants étudiés précédemment, ces différents polymères ont peu d'influence sur les vitesses d'hydratation maximales. Aucun des adjuvants n'a affecté la chaleur totale dégagée.

3.2 Viscosimétrie

3.2.1 Effet de différents adjuvants

La figure 18 illustre l'effet de divers sulfates sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A. Le coulis préparé avec l'anhydrite de calcium insoluble se comporte comme le contrôle, sauf initialement où il provoque une augmentation importante de la viscosité. Le coulis contenant l'aluminate de sodium se comporte comme le contrôle jusqu'à 90 minutes, puis sa viscosité

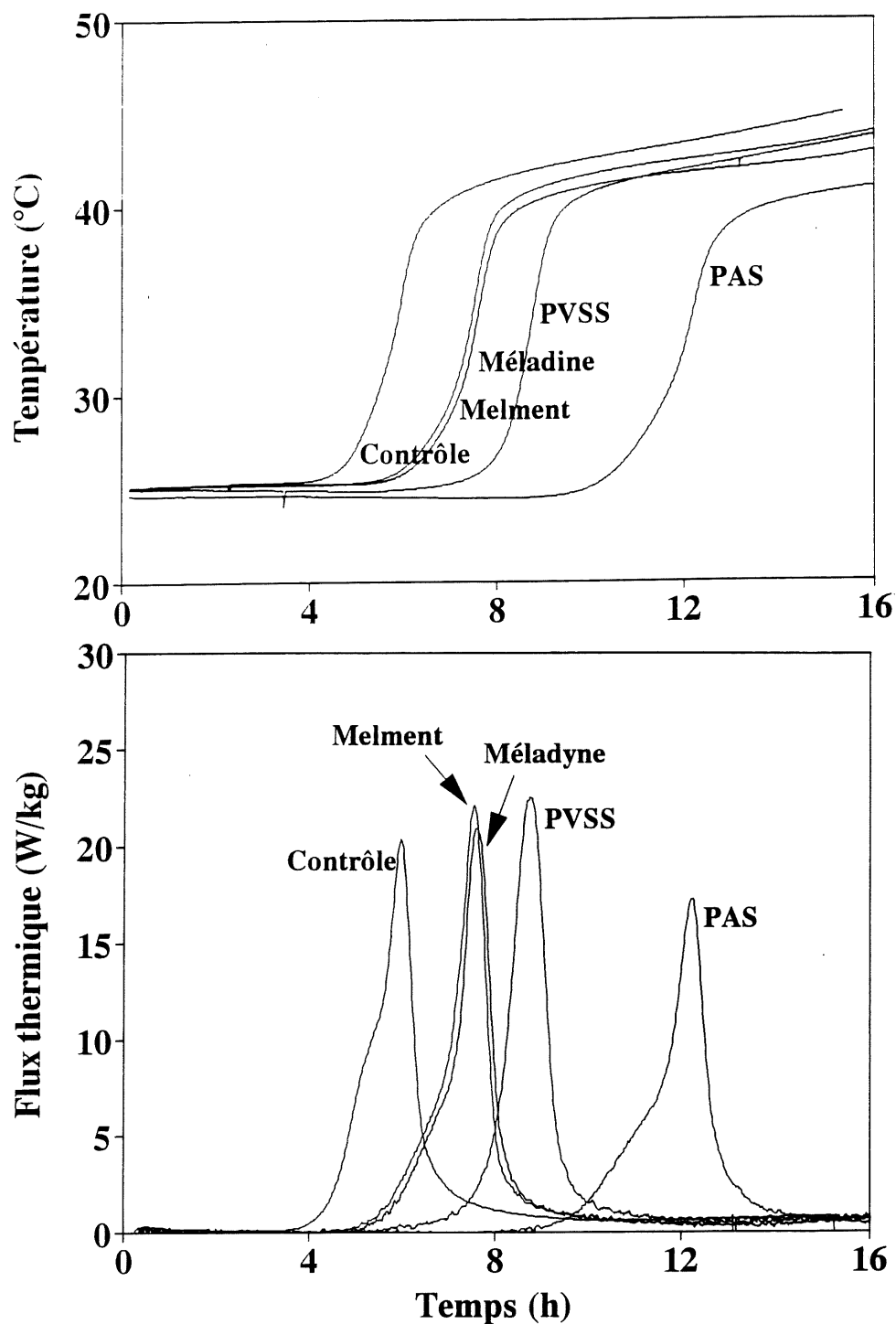


Figure 17. Effet de divers polyélectrolytes sur la chaleur et le flux thermique lors de l'hydratation de mortier de ciment Fondu A* ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

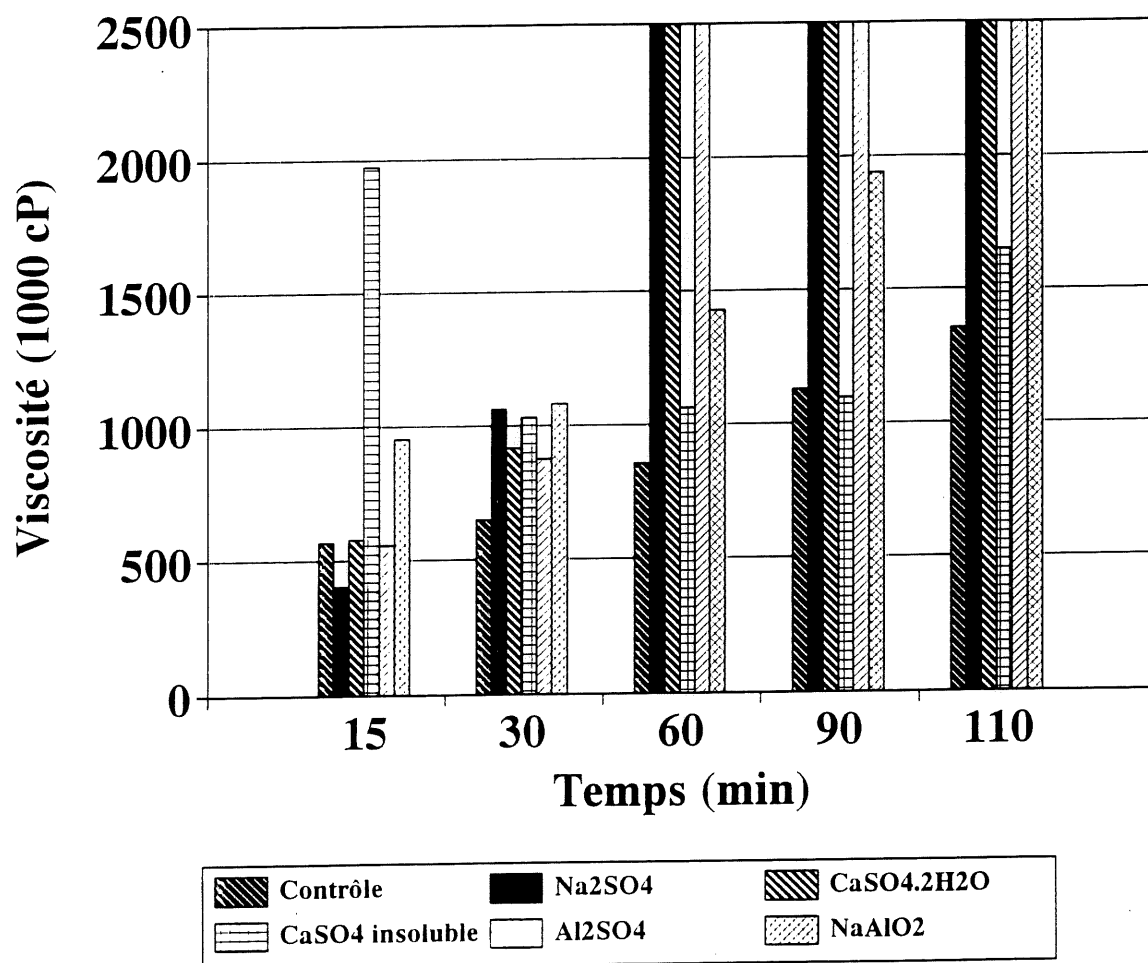


Figure 18. Effet de divers sulfates sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

devient supérieure à celle du contrôle. Les mélanges contenant le sulfate de sodium, le sulfate de calcium dihydraté et le sulfate d'aluminium se comportent comme le contrôle jusqu'à 60 minutes, ces mélanges devenant très visqueux par la suite. Aucun des adjuvants n'améliore, somme toute, la fluidité du ciment Fondu.

3.2.2 Effet de la taille du PNS-Na

La figure 19 montre l'influence de la taille du PNS-Na sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A. La viscosité du mélange contenant des polymères de faible masse molaire avec sulfate se compare à celle de l'essai contrôle dans la première heure, puis elle s'améliore ensuite (diminution de la viscosité). La viscosité du mélange contenant les polymères de faible masse molaire sans sulfate est semblable à celle de l'essai contrôle jusqu'à 90 minutes, augmentant grandement par la suite. Les polymères de haute masse molaire ne sont pas fluidifiants, et ils augmentent grandement la viscosité à 60 minutes.

3.2.3 Effet du vieillissement

La figure 20 montre l'influence du vieillissement du ciment Fondu sur la viscosité des coulis. Celle-ci diminue avec le vieillissement du ciment jusqu'à 90 minutes, ensuite elle devient plus grande.

3.2.4 Effet de la taille du PNS-Ca

La figure 21 représente l'effet de la taille du PNS-Ca sur la viscosité de coulis du ciment Fondu A*. Les coulis contenant les polymères de faible masse molaire ont une viscosité un peu plus élevée que le contrôle. Il faut rappeler que la fraction de faible masse molaire du PNS-Ca est moins polymérisée que la fraction de faible masse molaire du PNS-Na. Les monomères et les polymères de très faible taille, et/ou le contre-ion calcium, ne sont donc

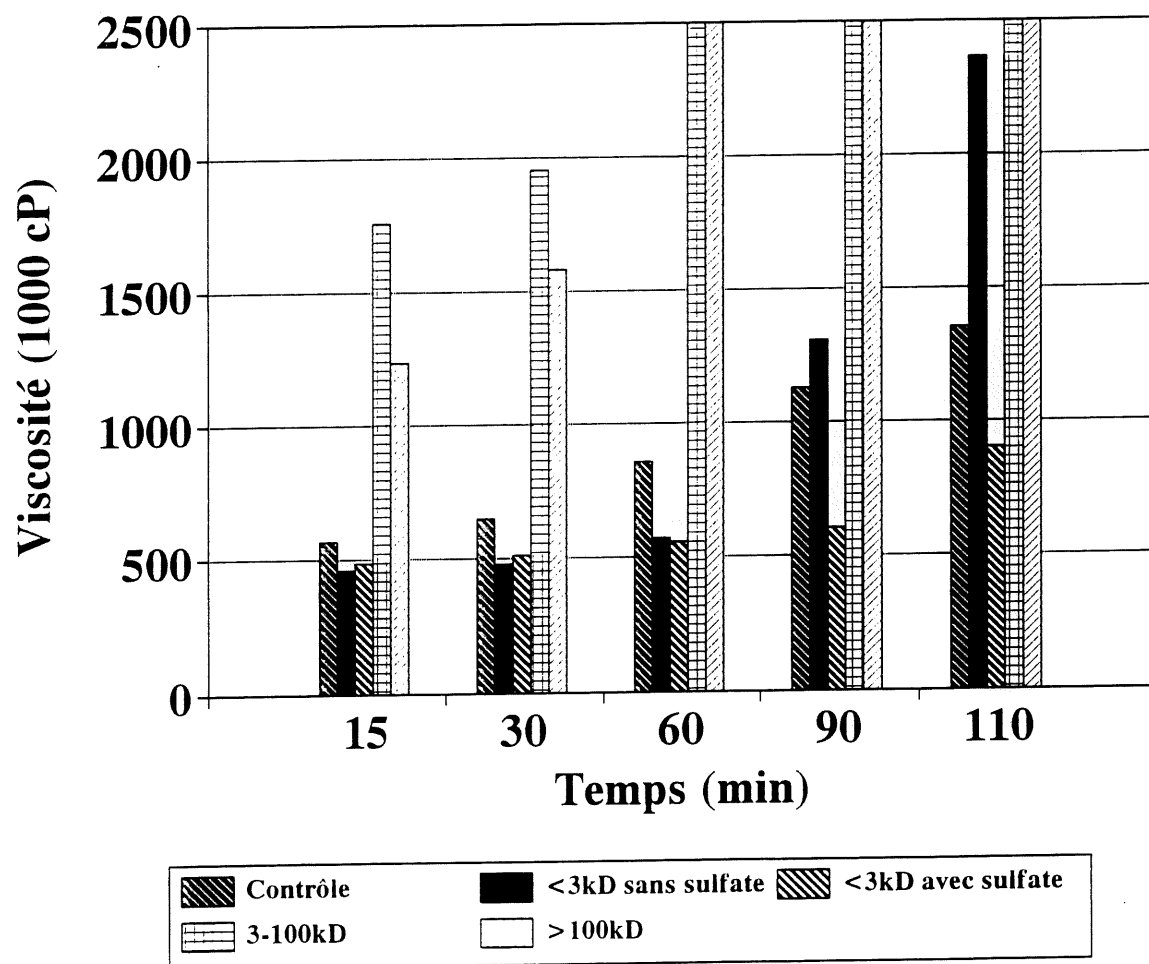


Figure 19. Effet de la taille du PNS-Na A sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

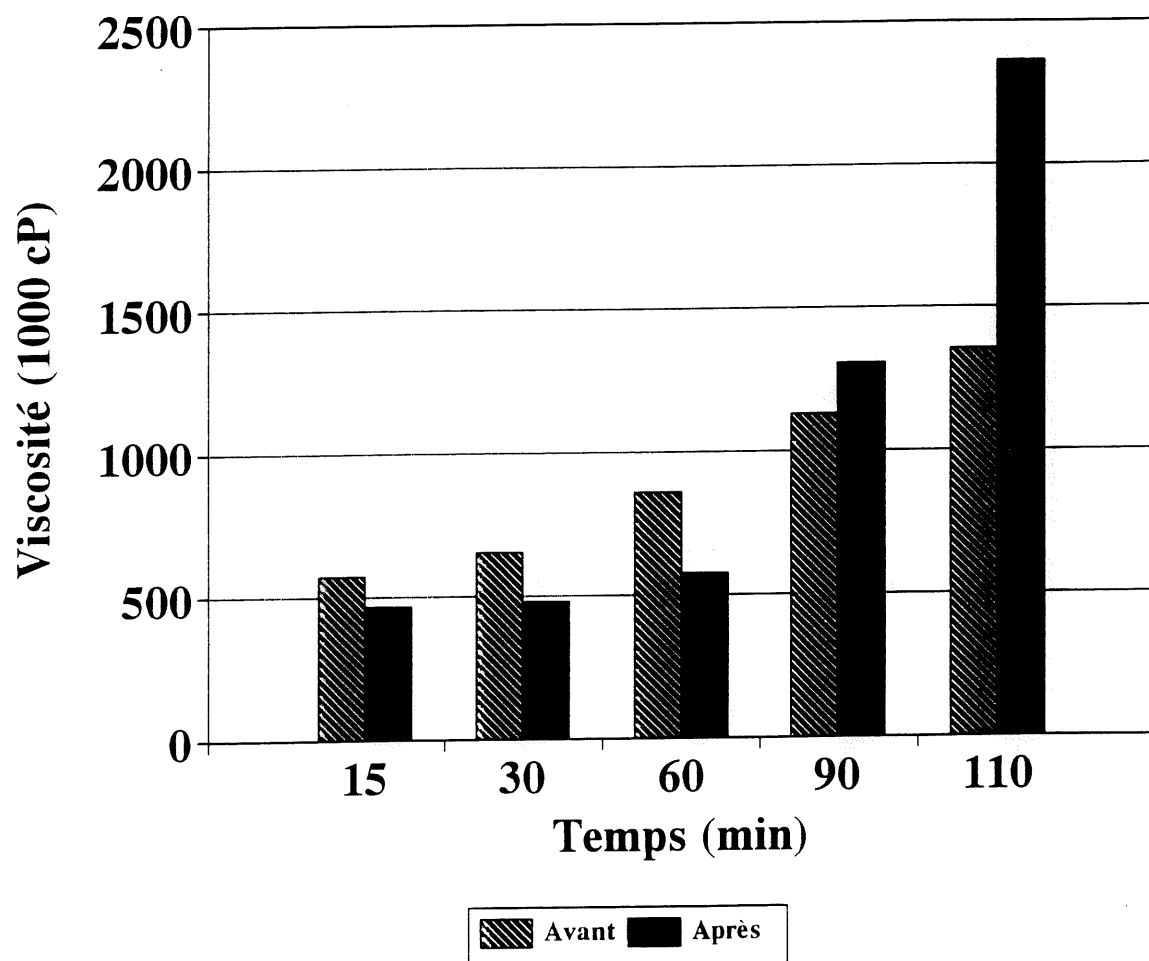


Figure 20. Effet du vieillissement sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

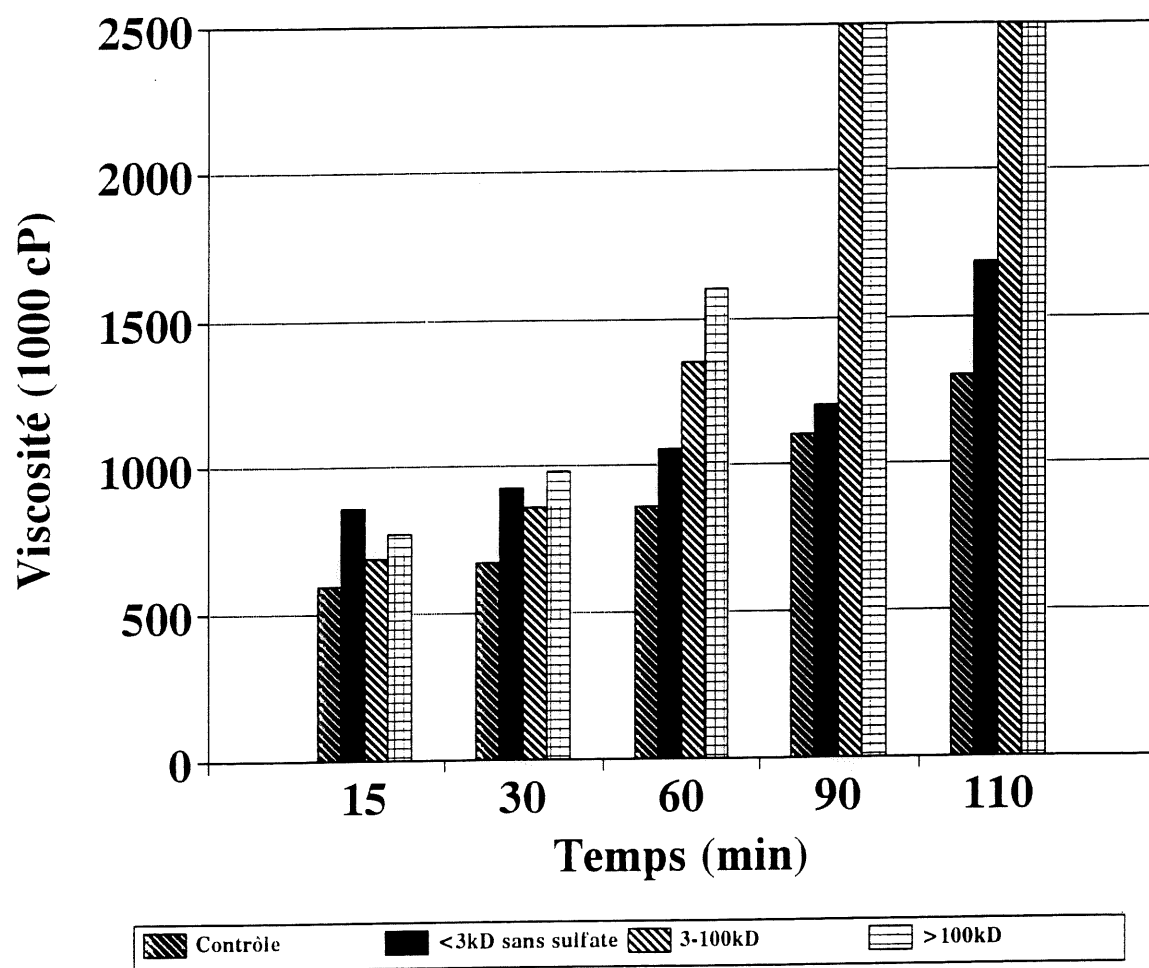


Figure 21. Effet de la taille du PNS-Ca sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A* (E/C = 0,37, A/C = 0,003)

pas favorables à la fluidification du ciment Fondu. Les polymères de haute masse molaire augmentent légèrement la viscosité initiale par rapport au contrôle, puis l'augmentent grandement à 90 minutes et plus.

Les essais réalisés avec le ciment Fondu B (figure 22) démontrent que les polymères de haute masse molaire augmentent fortement la viscosité, par rapport au contrôle, pour les temps supérieurs à 90 minutes, et que les polymères de faible masse molaire augmentent la viscosité initiale par rapport à l'essai contrôle, mais n'ont plus d'influence par la suite.

3.2.5 Effet de divers polyélectrolytes

L'influence de divers polyélectrolytes sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A* est illustrée à la figure 23. Le polyacrylate fluidifie très bien les coulis pendant toute la période étudiée. Le coulis contenant le Melment se comporte comme l'essai contrôle pendant 90 minutes, puis il augmente en viscosité. La Méladyne et le polyvinyle sulfonate augmentent la viscosité à tous les temps, par rapport au contrôle.

3.3 Essais d'étalement

3.3.1 Effet de différents adjuvants

L'addition d'aluminate de sodium augmente la fluidité de coulis de ciment Fondu A par rapport à l'essai contrôle pendant les 20–25 premières minutes (figure 24). Les coulis contenant le sulfate d'aluminium, le sulfate de calcium dihydraté et le sulfate de sodium se comportent comme le contrôle initialement, puis leur fluidité chute rapidement entre 15 et 30 minutes. L'essai avec l'anhydrite de calcium insoluble se comporte comme l'essai contrôle.

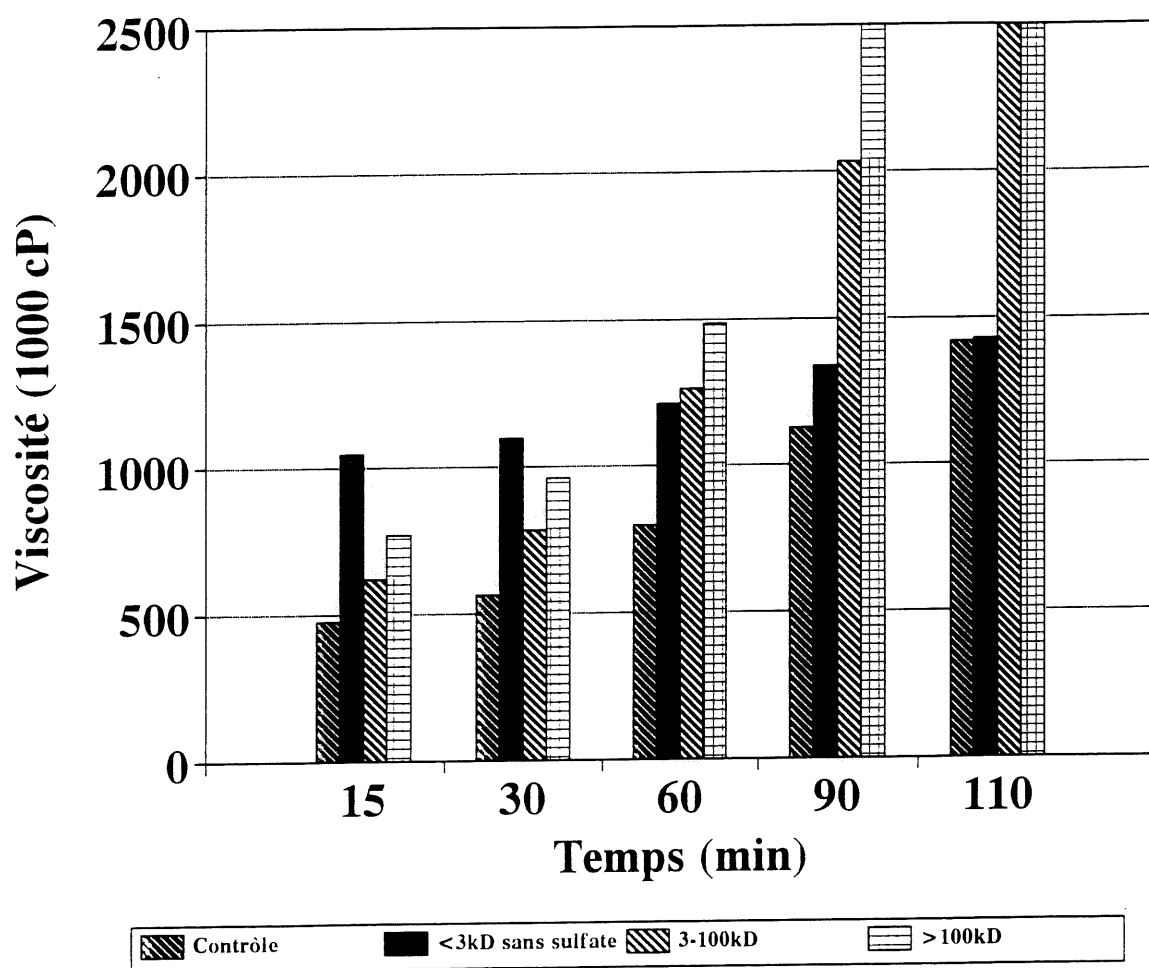


Figure 22. Effet de la taille du PNS-Ca sur la viscosité de coulis de ciment Fondu B ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

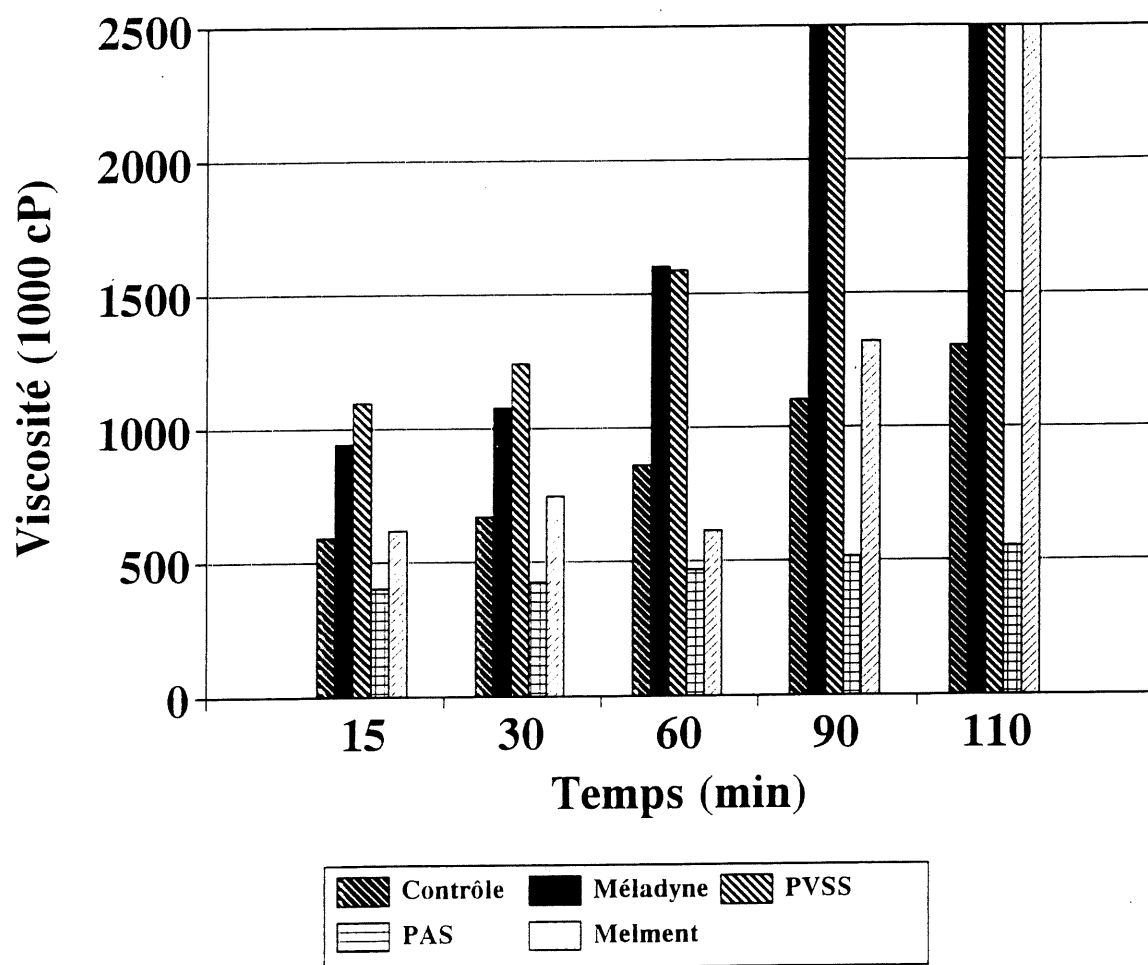


Figure 23. Effet de divers polyélectrolytes sur la viscosité de coulis de ciment Fondu A* ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

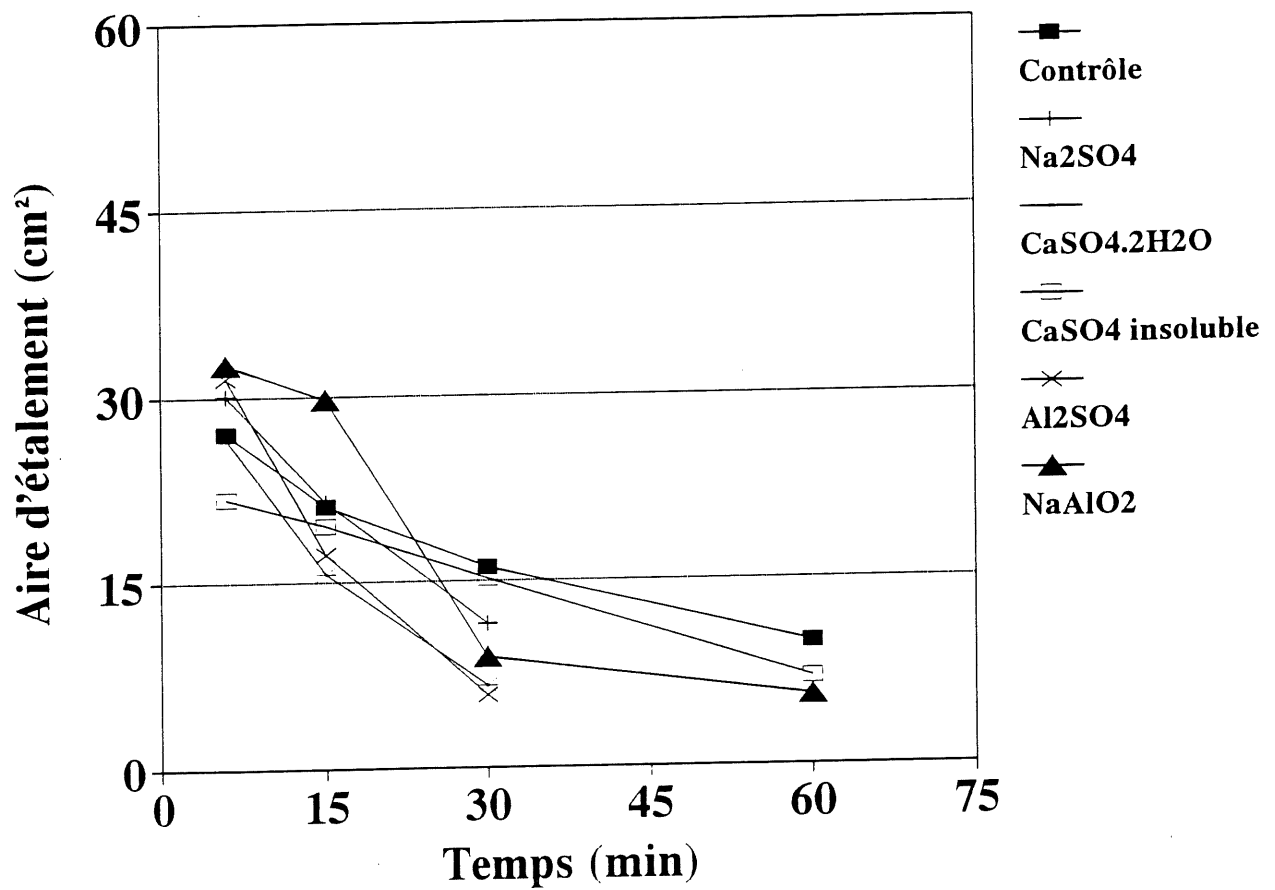


Figure 24. Effet de différents adjuvants sur l'étalement de coulis de ciment Fondu A ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

3.3.2 Effet de la taille du PNS-Na

La figure 25 illustre l'influence de la taille du PNS-Na sur la fluidité de coulis de ciment Fondu A. Les polymères de faible masse molaire sont fluidifiants sauf initialement s'ils ne contiennent pas de sulfate. Les polymères de haute masse molaire ne sont pas fluidifiants.

3.3.3 Effet du vieillissement

La fluidité des coulis de ciment Fondu A diminue avec le vieillissement du ciment, tel qu'illustré à la figure 26.

3.3.4 Effet de la taille du PNS-Ca

Les essais d'étalement réalisés sur les coulis de ciment Fondu B démontrent qu'aucune des fractions du polymère de PNS-Ca n'a de propriété fluidifiante (figure 27). Jusqu'au temps de 30 minutes, la fluidité du contrôle est plus élevée que celle de tous les autres mélanges, et plus la masse molaire de l'adjuvant est faible, plus la fluidité est réduite par rapport au contrôle.

Les essais réalisés avec le ciment Fondu A* (figure 28) démontrent toutefois que les coulis contenant les polymères de haute masse molaire se comportent comme le contrôle. Les polymères de faible masse molaire ne sont pas fluidifiants, comme c'était aussi le cas pour les coulis de ciment B.

3.3.5 Effet de divers polyélectrolytes

Enfin, l'influence de divers polyélectrolytes sur l'étalement du ciment Fondu A* est illustrée à la figure 29. Le polyacrylate possède de très bonnes propriétés fluidifiantes. Le polyvinyle

sulfonate et le Melment (polymélamine sulfonate) fluidifient bien les mélanges initialement, mais cette fluidité est perdue très rapidement. Après 30 minutes, tous les coulis contenant un adjuvant, sauf celui contenant le polyacrylate, ont complètement perdu leur fluidité. Le coulis contenant la Méladyne (polymélamine sulfonate) se comporte comme l'essai contrôle jusqu'à 15 minutes, puis il perd toute fluidité.

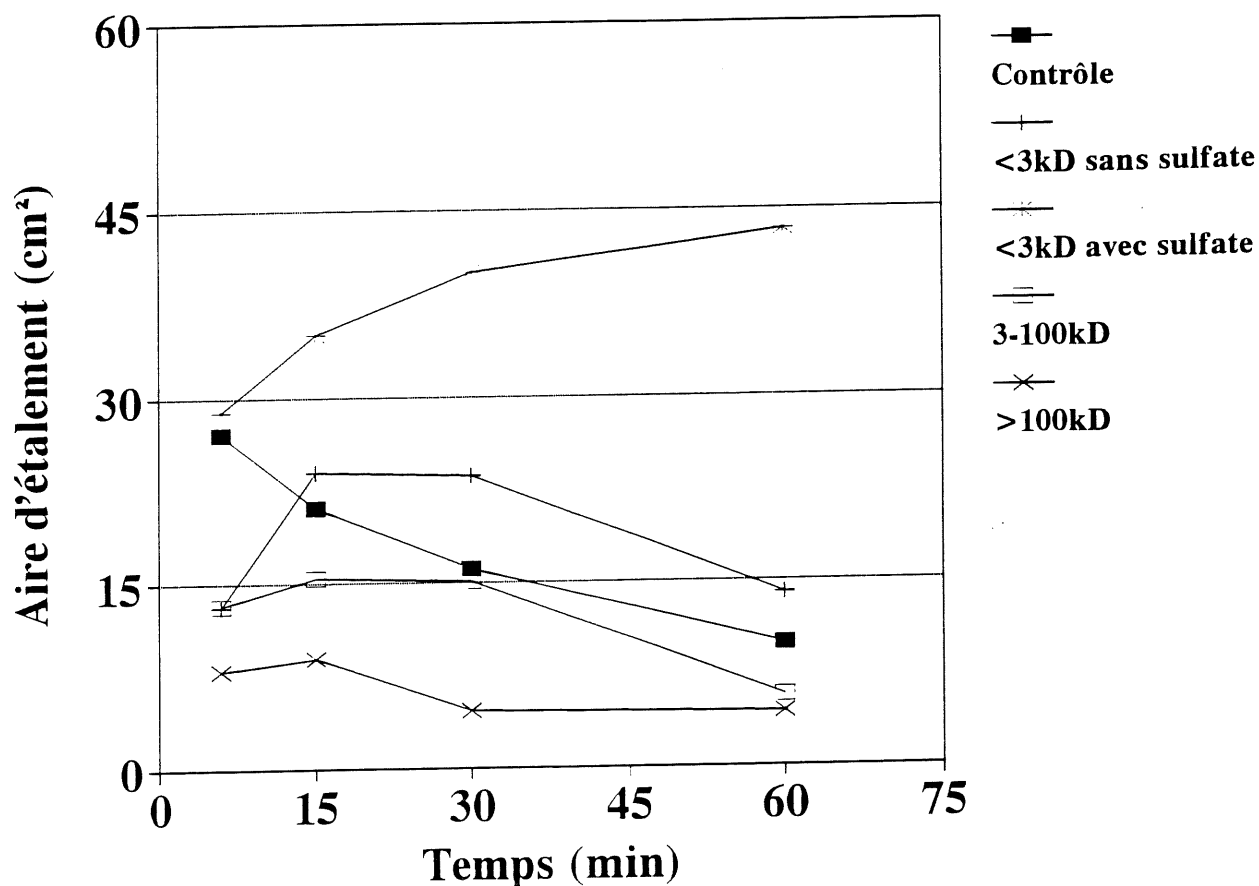


Figure 25. Effet de la taille du PNS-Na sur l'étalement de coulis de ciment Fondu A (E/C = 0,37, A/C = 0,003)

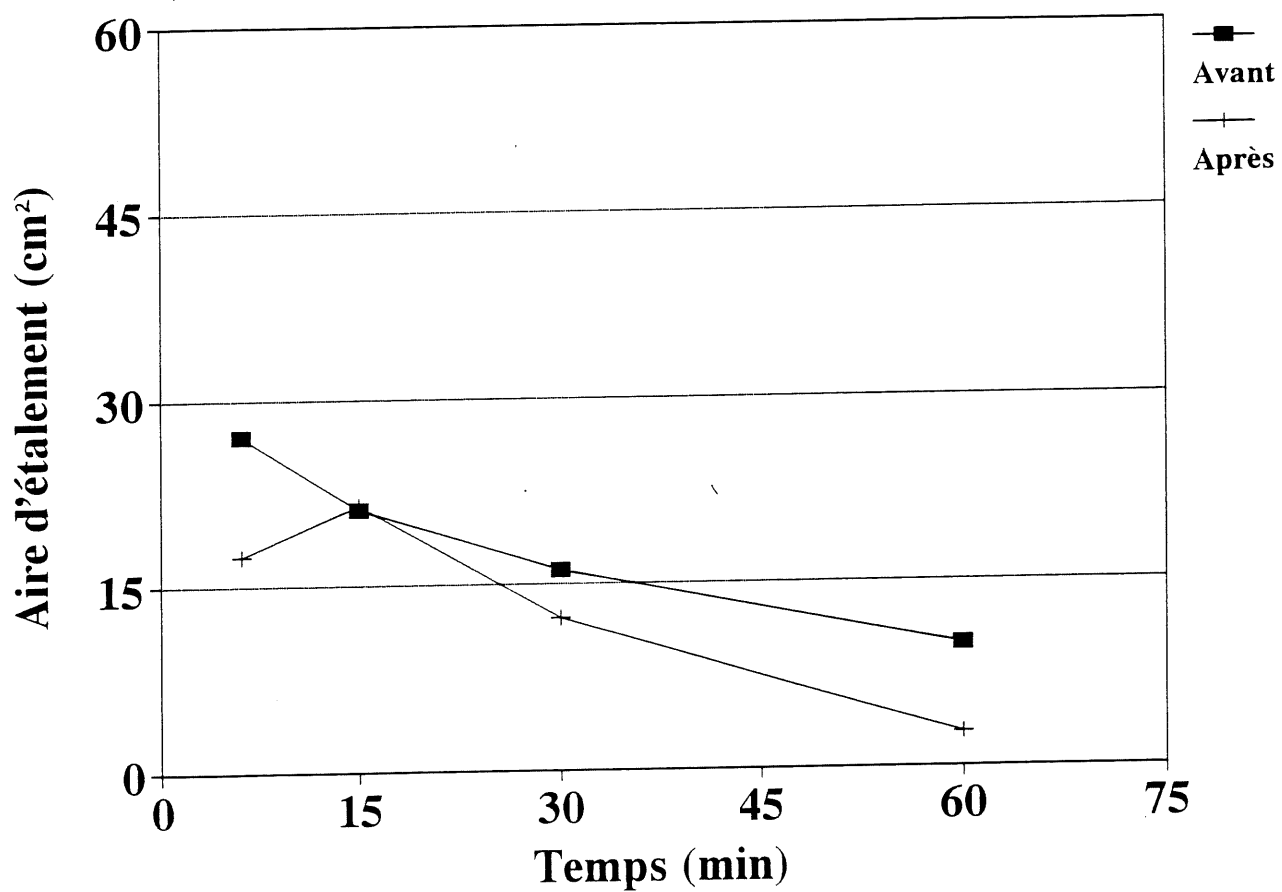


Figure 26. Effet du vieillissement de coulis de ciment Fondu A sur l'étalement
(E/C = 0,37, A/C = 0,003)

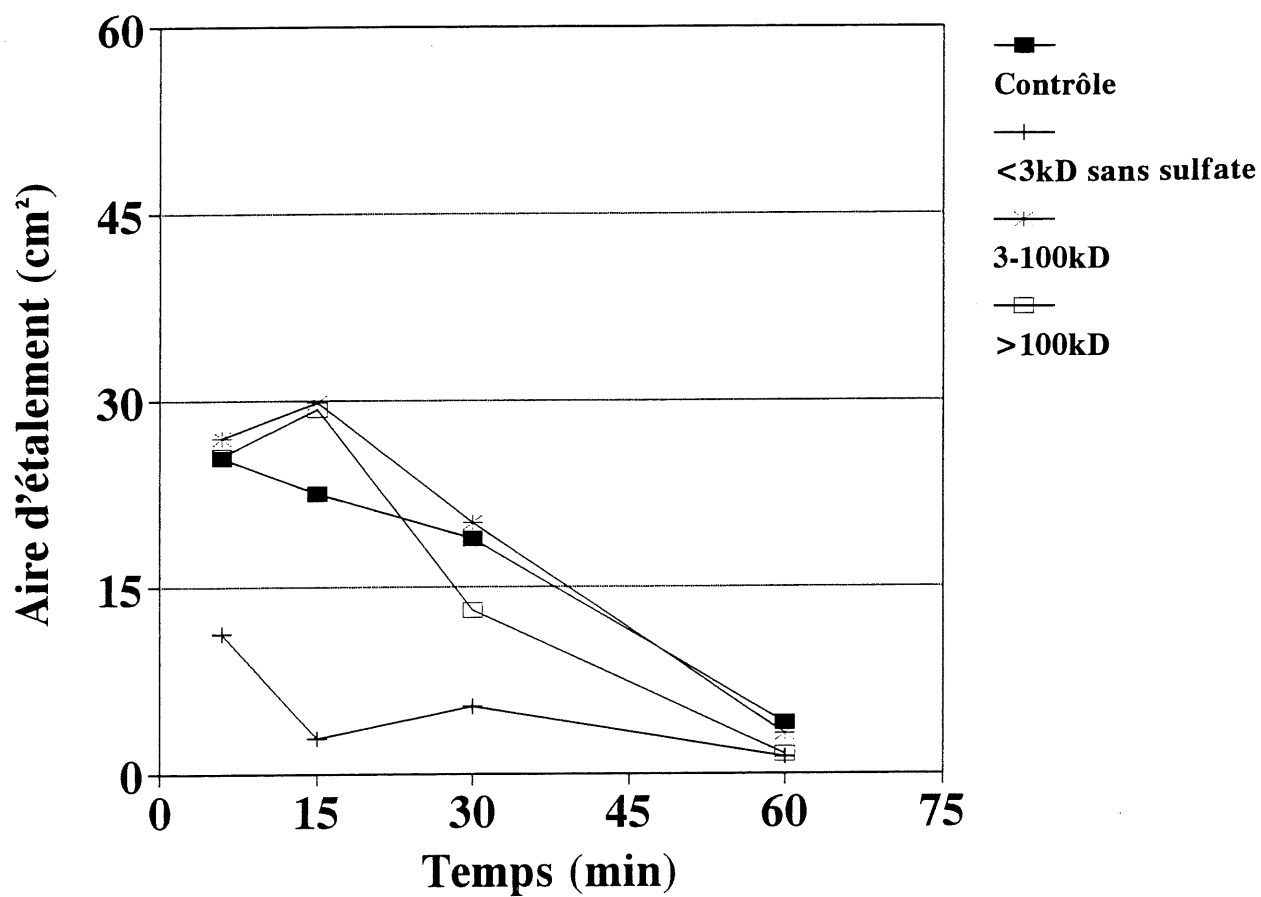


Figure 27. Effet de la taille du PNS-Ca sur l'étalement de coulis de ciment Fondu A* (E/C = 0,37, A/C = 0,003)

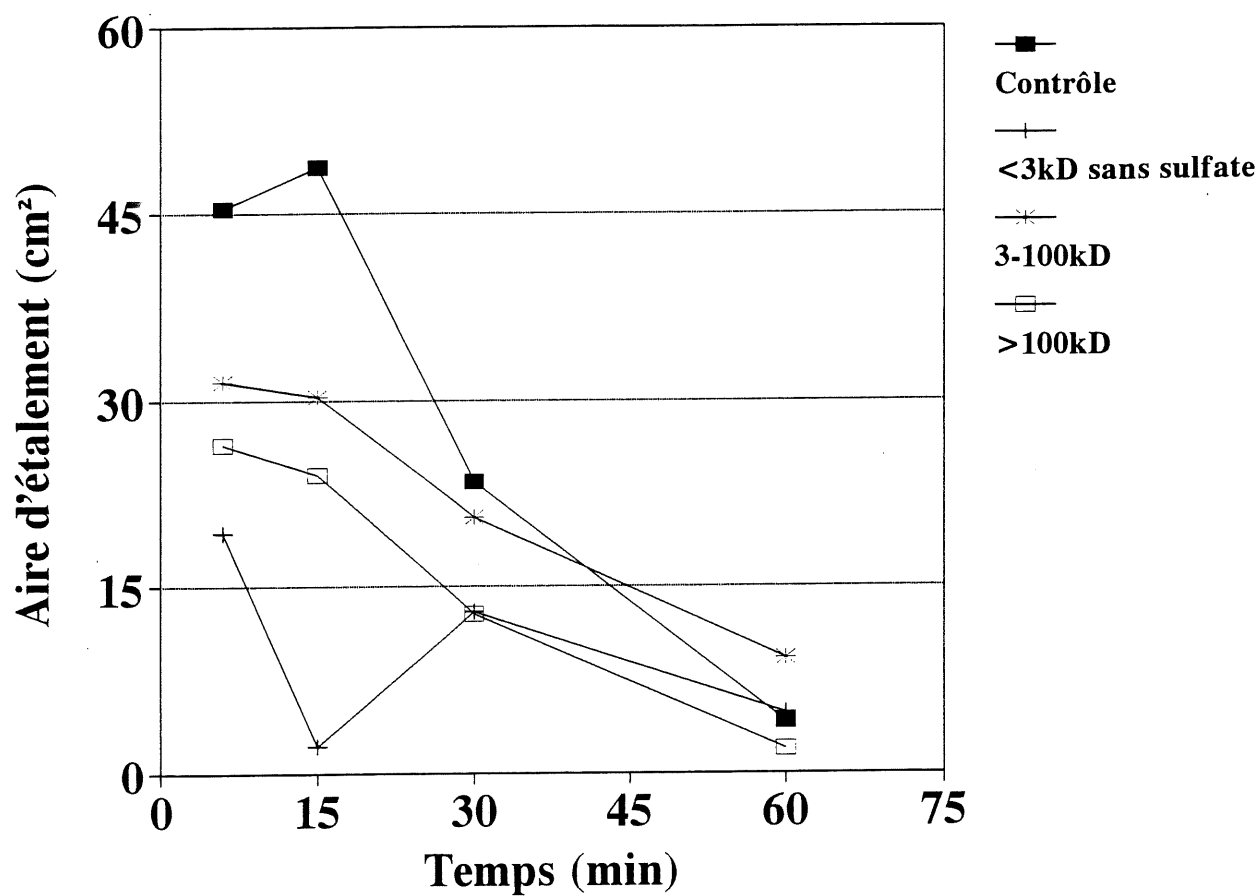


Figure 28. Effet de la taille du PNS-Ca sur l'étalement de coulis de ciment Fondu B ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

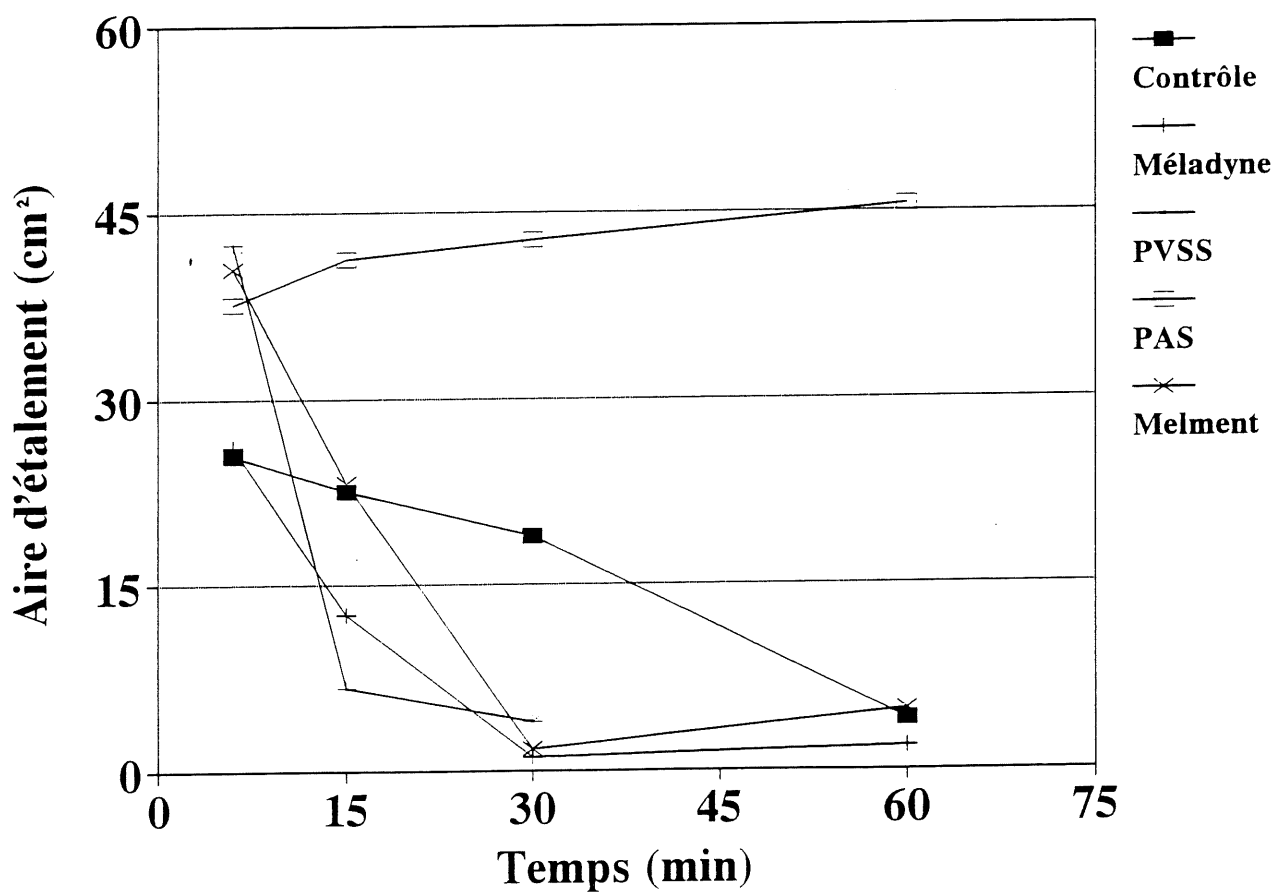


Figure 29. Effet de divers polyélectrolytes sur l'étalement de coulis de ciment Fondu A* ($E/C = 0,37$, $A/C = 0,003$)

CHAPITRE 4

DISCUSSION

La réduction du rapport eau/ciment dans les coulis, mortiers ou bétons a comme principale conséquence la réduction de la porosité de la matrice; cette réduction de porosité provoque une augmentation des résistances mécaniques et, en général, une augmentation de la résistance aux agents agressifs, qu'ils soient physiques (gel) ou chimiques (acides, etc.).

Pour réduire le rapport eau/ciment, il est nécessaire d'utiliser des polyélectrolytes, qui agissent principalement comme agent dispersant. Pour les mélanges à base de ciment portland, les polynaphtalène sulfonates sont reconnus comme étant de très bons fluidifiants, et les nombreuses études dont ils ont été l'objet ont permis d'établir leur mode d'action avec ce type de ciment (2, 4, 40, 41).

Les études portant sur les interactions des polyélectrolytes avec les ciments alumineux sont beaucoup plus rares, probablement parce que les ciments alumineux sont beaucoup moins utilisés que le ciment portland, et probablement aussi parce que le comportement des ciments alumineux avec les polyélectrolytes est plus variable qu'avec le ciment portland.

C'est évidemment à cause des bonnes performances du PNS avec le ciment portland qu'il a été décidé d'étudier plus à fond l'influence de ce polymère sur le ciment alumineux. Les résultats obtenus sur l'effet de la masse molaire et du contre-ion du polynaphtalène sulfonate sur la cinétique d'hydratation et sur les propriétés rhéologiques du ciment alumineux seront particulièrement discutés, tout en tenant compte de la présence d'ions sulfate et du vieillissement du ciment. L'étude de l'influence d'autres polymères sur les coulis de ciments alumineux était plutôt exploratoire, mais les résultats font quand même ressortir des différences très marquées entre les différents polymères.

4.1 Hydratation du ciment Fondu en présence de sulfates

Les divers adjuvants inorganiques étudiés, tous à base de sulfate, ont un effet marqué sur la cinétique d'hydratation du ciment Fondu. Pour mieux comprendre cet effet, rappelons d'abord l'effet des sulfates sur l'hydratation du ciment portland.

Les phases principales du clinker de ciment portland sont les silicates bicalcique et tricalcique, l'aluminate tricalcique et le ferroaluminate tétracalcique. On ajoute du gypse au clinker afin de contrôler la cinétique d'hydratation du ciment portland. En effet, les sulfates jouent un rôle essentiel dans la cinétique d'hydratation du ciment portland, et ce rôle s'exerce principalement sur la phase aluminat. Les réactions d'hydratation de l'aluminate tricalcique dans l'eau pure sont presque instantanées et mènent à un durcissement très rapide : l'ajout de gypse (ou d'autres sulfates de calcium) permet de contrôler les réactions d'hydratation par la réaction de ce dernier avec l'aluminate tricalcique pour former l'ettringite. La formation d'ettringite à la surface de l'aluminate crée une couche protectrice ralentissant la diffusion de l'eau et les réactions d'hydratation subséquentes.

La cinétique de dissolution des sulfates ajoutés et, par conséquent, la concentration en sulfates libres en fonction du temps jouent donc un rôle prépondérant dans la cinétique d'hydratation des aluminates. Pour corroborer ces faits, Bayoux et ses collaborateurs (42) ont observé que l'ajout de différents sulfates de calcium à un coulis de ciment Fondu modifiait la durée de la période de latence et la nature des hydrates. Ce processus est gouverné par la cinétique de dissolution de l'adjuvant ajouté. Nos résultats montrent que le gypse est accélérateur et que l'anhydrite est retardateur. Bayoux et ses collaborateurs (42) avaient obtenu précédemment ces mêmes résultats. Des mesures de cinétique de dissolution du gypse, de l'anhydrite et du ciment Fondu donnent respectivement 4,65 mM/l/min, 0,59 mM/l/min et 1,44 mM/l/min. La composition de la solution sera donc déterminée par le composé ayant la plus grande vitesse de dissolution.

Le gypse se dissout plus rapidement que le ciment Fondu et augmentera la concentration des ions Ca^{++} et SO_4^{--} au détriment des ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Par conséquent, le rapport C/A sera très élevé et favorisera la précipitation prématurée des hydrates à faible teneur en alumine. Dans de telles conditions, Bayoux et ses collaborateurs (42) ont identifié des hydrates tels que le monosulfoaluminate de calcium, l'ettringite et le C_4AH_{13} .

L'anhydrite de calcium se dissout moins rapidement que l'aluminate monocalcique; par conséquent, dans les mélanges de ciment Fondu et d'anhydrite, le rapport C/A est voisin de 1, et la solution est très pauvre en sulfates. L'anhydrite gouvernera la cinétique de précipitation des hydrates et augmentera la période de latence.

La cinétique de dissolution des composés est donc un facteur important pour expliquer la cinétique d'hydratation des ciments alumineux, mais il faut également considérer qu'un mécanisme qui bloque ou ralentit les réactions d'hydratation peut aussi être considéré. On peut imaginer la précipitation d'un hydrate à la surface des composés anhydres qui empêcherait ou ralentirait les réactions d'hydratation, comme c'est le cas de l'ettringite à la surface de l'aluminate tricalcique dans le cas des ciments portland.

La présence d'ions calcium en solution accélère les réactions d'hydratation des ciments alumineux par augmentation du rapport C/A (12). Par ailleurs, l'addition d'un sulfate complètement soluble (le sulfate de sodium) dans l'eau de gâchage provoque un effet retard très important. Celui-ci peut probablement être interprété par l'interaction qui existe entre l'ion calcium et l'ion sulfate, interaction qui a pour effet de réduire la concentration effective d'ions calcium en solution. Cet effet des ions sulfate devra être pris en compte pour interpréter l'effet des sels de polynaphtalène sulfonate, qui contiennent généralement du sulfate, sur l'hydratation du ciment Fondu.

4.2 Hydratation du ciment Fondu en présence de PNS

Afin de faciliter la compréhension du mécanisme d'action des polynaphtalène sulfonates avec les ciments alumineux, nous rappelons ici le mécanisme d'action des polynaphtalène sulfonates sur la cinétique d'hydratation du ciment portland.

Au cours de la période d'hydratation initiale de coulis de ciment portland, les polynaphtalène sulfonates sont adsorbés sur les phases les plus réactives du ciment, en l'occurrence l'aluminate tricalcique, et ils bloquent les sites les plus réactifs. Les polymères de haute masse molaire sont adsorbés préférentiellement et forment ainsi une couche protectrice qui ralentit les réactions d'hydratation. Piotte (4) a cependant montré que l'effet retard des PNS diminue avec l'augmentation de leur masse molaire. Ceci peut être interprété par le fait que, pour une concentration de polymères donnée (exprimée en unité massique), le nombre de polymères de haute masse molaire est beaucoup plus faible que le nombre de polymères de basse masse molaire, et par le fait aussi que les polymères de haute masse sont moins sulfonés, ce qui limiterait l'effet retard.

L'influence des PNS sur les coulis ou mortiers de ciment alumineux est très différente de leur influence sur les mélanges à base de ciment portland. D'abord, notons que la présence de PNS non fractionnés, sous forme de sel de sodium ou de calcium, accélère les réactions d'hydratation du ciment Fondu (figure 14), contrairement à leur effet dans le ciment portland (4). Cet effet accélérateur peut s'expliquer, du moins en partie, par le fait que les grains de ciment sont mieux dispersés dans l'eau et que les équilibres de solubilité, dans ces conditions, sont atteints plus rapidement.

L'étude des courbes d'évolution de la composition du filtrat a amené Barret et ses collaborateurs (14) à conclure à l'absence de nucléation hétérogène pendant la période de latence, aussi bien pour le ciment Fondu que pour le CA pur. Ces courbes ne montrent pas

de véritables périodes de latence, mais plutôt une diminution lente et régulière de la concentration des ions avant la précipitation massive des hydrates. Le facteur responsable de cette précipitation, c'est-à-dire de la rupture de la période de latence, est lié au passage en solution d'une fraction des grains du ciment initial. Ces observations peuvent expliquer pourquoi les adjuvants qui modifient les vitesses d'atteinte d'un équilibre peuvent avoir un effet important sur la cinétique d'hydratation des ciments alumineux.

Les résultats obtenus avec les PNS fractionnés révèlent des effets intéressants. Les polymères de haute masse molaire accélèrent les réactions d'hydratation, alors que les polymères de faible masse molaire retardent les réactions d'hydratation par rapport à un contrôle ne contenant pas de PNS. Ces résultats peuvent s'expliquer de la façon suivante : les polymères de masse élevée sont de bons dispersants, ce qui a comme conséquence de réduire la période de latence à cause du meilleur contact avec l'eau; de plus, ils sont préférentiellement adsorbés à la surface des particules et très rapidement emprisonnés par les produits d'hydratation des aluminates. L'effet d'emprisonnement peut contribuer à augmenter la surface spécifique des particules et, ainsi, à diminuer la période de latence. Les polymères de faible masse molaire, quant à eux, sont de moins bons dispersants et demeurent en solution, ce qui contribue à augmenter la durée de la période de latence en ralentissant les réactions d'hydratation. Ces polymères peuvent aussi complexer une partie des ions calcium qui passent en solution, ce qui a pour effet de diminuer le rapport C/A effectif en solution et, ainsi, d'augmenter la période de latence.

Notons que la présence d'ions sulfate en solution avec les PNS exerce un effet considérable sur la cinétique d'hydratation du ciment Fondu: alors que les PNS de sodium de faible masse molaire ne contenant pas de sulfates sont légèrement accélérateurs par rapport au contrôle, ces mêmes PNS, en présence d'ions sulfates, sont très retardateurs, tel que montré à la figure 11.

Une certaine variabilité dans les résultats de chaleur d'hydratation est observée en fonction de l'échantillon de ciment étudié. En effet, les ciments identifiés A et B sont tous les deux des ciments Fondu de composition chimique semblable, provenant de la même usine, mais produits à des périodes différentes. Cette différence de réactivité est associée à la présence des phases mineures $C_{12}A_7$ et CA_2 (voir section 3.1.2). Il est intéressant de noter, en comparant les figures 11 et 12, que ces ciments ont des périodes de latence très différentes en absence de PNS, mais que l'ajout de PNS a pour effet d'estomper ces différences.

Un autre facteur qui entraîne de la variabilité dans les résultats est le vieillissement du ciment. En effet, le ciment identifié A* est le même ciment que celui identifié A, mais il est plus vieux de quelques mois (explications à la section 3.1.3). Ceci a un effet très important sur la cinétique d'hydratation, tel que montré à la figure 13. Plus le ciment vieillit, plus sa cinétique d'hydratation est accélérée.

Les résultats de cinétique d'hydratation obtenus avec les PNS de calcium et de sodium (figure 14) ne mettent pas en évidence des différences marquées qui seraient induites par la présence de l'ion calcium par rapport à l'ion sodium. En comparant les résultats obtenus pour les polymères fractionnés (figures 11 et 12 comparées aux figures 15 et 16), on constate que les fractions de haute masse molaire, qu'elles soient sous forme de sel de sodium ou de calcium, ont des effets comparables sur la cinétique d'hydratation du ciment Fondu. Pour la fraction < 3 kD sans sulfate, on observe cependant que le sel de calcium est retardateur, tandis que le sel de sodium est accélérateur par rapport au contrôle. Cette différence ne peut être expliquée présentement. Évidemment, nous ne pouvions étudier l'effet de la présence des ions sulfate pour les PNS de calcium, le sulfate de calcium étant insoluble.

Les superplastifiants étudiés, autres que les PNS, ont tous pour effet d'augmenter la période de latence des coulis de ciment Fondu, tel que montré à la figure 17. Le polyacrylate de

sodium (PAS) provoque un effet retard particulièrement important. Cet effet peut possiblement être associé au pouvoir de complexation élevé du polyacrylate pour l'ion calcium.

4.3 Rhéologie des ciments Fondu

Plusieurs paramètres peuvent influencer la fluidité d'une pâte de ciment; par exemple, un mélange bien dispersé devrait être plus fluide qu'un mélange moins dispersé. On pourrait croire aussi que le mélange sera plus fluide si les réactions d'hydratation du ciment sont très retardées.

Les sulfates inorganiques ne sont pas réputés être des agents dispersants. Ils rendent les dispersions de ciment portland plus fluides, parce qu'ils retardent l'hydratation de la phase aluminat, celle qui est la plus réactive. L'étude de l'influence des sulfates sur la viscosité du ciment Fondu montre, comme dans le cas des chaleurs d'hydratation, qu'ils ont des effets très variés, difficiles à rationaliser. Cependant, aucun des sulfates étudiés n'améliore la fluidité par rapport au mélange contrôle. On note, pour les deux sulfates de calcium étudiés (le gypse et l'anhydrite insoluble), que celui qui retarde le plus les réactions d'hydratation (l'anhydrite) est aussi celui qui permet de maintenir la meilleure fluidité en fonction du temps.

Les mesures effectuées avec les sels de PNS démontrent que les polymères de haute masse molaire, qu'ils soient sous forme de sels de sodium ou de calcium, ne fluidifient pas les mélanges à base de ciment alumineux, contrairement à leur effet dans les mélanges à base de ciment portland. Les PNS de sodium de faible masse molaire améliorent la fluidité, mais uniquement sur une période limitée, s'ils ne contiennent pas de sulfate. Dans le cas où le PNS est utilisé avec du sulfate de sodium, la fluidité à long terme est aussi améliorée par rapport au contrôle; notons toutefois que, dans ce cas, les réactions d'hydratation sont très retardées. Avec les PNS de calcium, les effets observés en variant la masse molaire sont

comparables à ceux observés avec les PNS de sodium; mais notons que les PNS-Ca de faible masse molaire n'améliorent pas la fluidité du mélange par rapport au contrôle.

L'étude de l'utilisation de divers autres polyélectrolytes (polyméline sulfonates, polyvinyle sulfonates, polyacrylate) révèle que le polyacrylate a un effet fluidifiant très marqué sur les coulis à base de ciment Fondu. Ce pouvoir fluidifiant semble cependant être relié au retard de prise important que cause cet adjuvant.

CONCLUSION

Rappelons que l'objectif principal de ce projet de recherche était d'étudier l'influence des polynaphthalène sulfonates sur la fluidité et sur la cinétique d'hydratation des ciments alumineux. En regard de cet objectif, les résultats peuvent, de façon générale, être résumés en deux points :

- les PNS de haute masse molaire accélèrent les réactions d'hydratation du ciment Fondu; cependant, ils provoquent une perte de fluidité des coulis;
- les PNS de faible masse molaire peuvent, dans certains cas, améliorer la rhéologie des coulis; cependant, ils sont retardateurs.

Cette relation entre la fluidité des coulis et le retard des réactions d'hydratation apparaît assez générale. Elle s'applique non seulement aux PNS, mais aussi à d'autres polymères, tels les polyacrylates.

BIBLIOGRAPHIE

1. F.M. LEA. *Dans* The chemistry of cement and concrete. *Édité par* First American Edition, New York, 1971.
2. R.N. EDMONDS et A.J. MAJUMDAR. Cem. Concr. Res. 18, 311(1988).
3. C. JOLICOEUR, P.-C. NKINAMUBANZI, M.-A. SIMARD et M. PIOTTE. Rapport interne, Université de Sherbrooke, 1994.
4. M. PIOTTE. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, 1993.
5. D.H.H. QUON et V.M. MALHOTRA. ACI Publication SO-68, pp. 173-187 (1981).
6. C.M. GEORGE. *Dans* Industrial aluminous cements. *Édité par* P. Barnes. Applied Science Publishers, 1983. Chap. 9.
7. T.D. ROBSON. *Dans* High-alumina cements and concretes. *Édité par* John Wiley & Sons, New York, 1962.
8. Mme JEANNE. Revue Matér. Constr. Trav. publ. 629, 53 (1968).
9. K.S. HARCHAND et C.K. VISHWAMITTER. Cem. Concr. Res. 14, 19 (1984).
10. H.G. MIDGLEY. Cem. Concr. Res. 9, 623 (1979).
11. J. CHAPPUIS, A. MATHIEU, A. CAPMAS, J.P. BAYOUX et R. MONTGOMERY. Rapport interne, Lafarge Fondu International.
12. P. BARRET, D. MÉNÉTRIER et D. BERTRANDIE. Cem. Concr. Res. 4, 545 (1974).
13. V.M. NIKUSHCHENKO et V.S. KHOTIMCHENKO. Cem. Concr. Res. 3, 625 (1973).
14. P. BARRET, D. MÉNÉTRIER et D. BERTRANDIE. Cem. Concr. Res. 4, 723 (1974).
15. H.G. MIDGLEY et A. MIDGLEY. Mag. Concr. Res. 27, 59 (1975).
16. M. SOUSTELLE, B. GUILHOT, A.A. FOURNIER, A. MURAT et A. NEGRO. Cem. Concr. Res. 15, 655 (1985).

17. P. BARRET et D. BERTRANDIE. C.R. Acad. Sc. Paris, t. 288, pp. 291-293, (1979)
18. P. GALTIER et B. GUILHOT. Cem. Concr. Res. 14, 679 (1984).
19. B. COTTIN. Cem. Concr. Res. 1, 273 (1971).
20. S.M. BUSHNELL-WATSON et J.H. SHARP. Cem. Concr. Res. 20, 677 (1990).
21. S.M. BUSHNELL-WATSON et J.H. SHARP. Cem. Concr. Res. 16, 875 (1986).
22. A. CAPMAS, D. MÉNÉTRIER-SORRENTINO et D. DAMIDOT. *Dans Calcium Aluminate Cements. Édité par R.J. Mangabhai. R.J. Mangabhai Edition, Spon, London, 1990, pp. 65-80.*
23. R.N. EDMONDS et A.J. MAJUMDAR. Cem. Concr. Res. 18, 473 (1988).
24. P.F.G. BANFILL et S.M. GILL. 8th International Congress on the Chemistry of Cement, 6, pp. 223-227 (1986).
25. T.W. PARKER. *Dans The constitution of aluminous cement, Proceedings of the third international symposium on the chemistry of cement, Londres, Angleterre. 1952, pp. 485-529.*
26. S.A. RODGER et D.D. DOUBLE. Cem. Concr. Res. 14, 73 (1984).
27. B.R. CURRELL, R. GRZESKOWIAK, H.G. MIDGLEY. et J.R. PARSONAGE. Cem. Concr. Res. 17, 420 (1987).
28. J.P. BAYOUX, D. SORRENTINO, J.P. FALASCHI et A. CAPMAS. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, pp. 705-711.
29. N.L. THOMAS et P.J. EGAN. Adv. Cem. Res. 2, 89, (1989).
30. T. MATUSINOVIĆ et N. VRBOS. Cem. Concr. Res. 23, 177 (1993).
31. D.L. GRIFFITHS et A.N.F. AL-QASER. *Dans Calcium Aluminate Cements. Édité par R.J. Mangabhai. R.J. Mangabhai Edition, Spon, London, 1990, pp. 167-178.*
32. J.H. SHARP, S.M. BUSHNELL-WATSON, D.R. PAYNE et P.A. WARD. *Dans Calcium Aluminate Cements. Édité par R.J. Mangabhai. R.J. Mangabhai Edition, Spon, London, 1990, pp. 127-141.*

33. D. SORRENTINO, J.P. BAYOUX et R. MONTGOMERY. Publication interne Lafarge Coppée Recherche.
34. N.C. BAKER et P.F.G. BANFILL. *Dans Calcium Aluminate Cements. Édité par R.J. Mangabhai.* R.J. Mangabhai Edition, Spon, London, 1990, pp. 142-151.
35. D.R. LANKARD et L.E. HACKMAN. Am. Ceram. Bull. 62, 1019 (1983).
36. P.F.G. BANFILL. Cem. Concr. Res. 16, 602 (1986).
37. F. MASSAZZA, U. COSTA et A. BARRILA. J. Am. Ceram. Soc. 65, 203 (1982).
38. K.M. ATKINS, R.N. EDMONDS et A.J. MAJUMDAR. J. Mater. Sc. 26, 2372 (1991).
39. S.M. GILL, P.F.G. BANFILL et E. EL-JAZAIRI. *Dans Calcium Aluminate Cements. Édité par R.J. Mangabhai.* R.J. Mangabhai Edition, Spon, London, 1990, pp. 113-126.
40. P.-C. NKINAMUBANZI. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, 1993.
41. P. GAGNÉ. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, 1993.
42. J.P. BAYOUX, A. BONIN, S. MARCDARGENT et M. VERSCHAEVE. *Dans Calcium Aluminate Cements. Édité par R.J. Mangabhai.* R.J. Mangabhai Edition, Spon, London, 1990, pp. 320-334.